АКАДЕМИЯ НАУК СССР

g Phys Chem.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

TOM XXXV



Parks.

выпуск 9

СЕНТЯБРЬ

журнал Физической химии

Редакционная коллегия:

В. Я. АНОСОВ, К. В. АСТАХОВ, А. И. БРОДСКИЙ, Г. К. БОРЕСКОВ, Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ, Л. А. НИКОЛАЕВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН, К. В. ЧМУТОВ

Главный редактор Я. И. ГЕРАСИМОВ

Заместители главного редактора: С. В. ГОРБАЧЕВ, К. В. ЧМУТОВ Отв. секретарь Л. А. НИКОЛАЕВ

навстречу ххіі съезду кпсс

Советский народ готовится к достойной встрече XXII съезда КПСС. Мобилизуя свои силы на построение коммунистического общества, труженики промышленности и сельского хозяйства, советская интеллигенция неустанно ищут и находят пути к улучшению своей работы, добиваются все большей интенсификации своего труда путем его лучшей организации, механизации и автоматизации.

В период построения коммунизма наука и ее приложения во всех сферах человеческого труда приобретают огромное, решающее значение для достижения основной задачи — создания изобилия всего, что нужно каждому человеку и советскому обществу в целом. Необычайны задачи науки в нашу эпоху. Наука подходит к овладению новыми ключевыми позициями в познании природы, в короткие сроки она должна занять эти позиции, она должна найти наиболее целесообразные и дешевые пути использования природных богатств на службу коммунистическому обществу.

В этих условиях планирование и организация научных исследований, координация сил большого числа ученых и технологов самых различных специальностей вокруг важнейших научных и народно-хозяйственных проблем становится задачей большой государственной важности.

Блестящим примером планирования и координации служат наши успехи в области атомной энергетики и космонавтики, когда в решение проблем включились огромные коллективы ученых, инженеров и рабочих, имевших перед собою четко сформулированные фрагменты общего плана.

Мы решили комплексную научно-техническую проблему вывода на орбиту, облета вокруг Земли и уверенного приземления ракет с первыми в мире советскими космонавтами на борту; инициатива Советского Союза открыла пути для исследования новых, неограниченных источников энергии, скрытых в управляемой термоядерной реакции. Необъятны перспективы развития энергетики, автоматики, создания материалов с новыми свойствами, перспективы применения физики и химии в вопросах биологии, исследования и преобразования природы и использования ее богатств.

Центральный Комитет КПСС и Советское правительство ставят перед советской наукой и техникой задачу подняться на новую, более высокую

ступень плановости и организованности.

Всесоюзное совещание научных работников в Кремле единодушно одобрило Постановление ЦК КПСС и Совета Министров СССР, принятое по инициативе товарища Н. С. Хрущева «О мерах по улучшению координации научно-исследовательских работ в стране и деятельности Академии наук СССР».

Все ученые страны ясно представляют себе, что проблема координации научно-исследовательских работ является проблемой первостепенной важности, определяющей быстрейшее развитие науки и техники в Советском Союзе.

Важнейшее значение для дальнейшего развития советской науки и техники имеют научная и учебная литература и научные журналы. Оста-

новимся на роли последних.

Значение научных журналов в наше время необычайно возрастает. По самому своему существу они являются точками схождения научных трудов, направленность которых определяется названием данного журнала. Несомненно, что журналы обязаны освещать все прогрессивные ра-

-

боты, ведущиеся в области химии, физики, физической химии, коллоидной химии и других областях естествознания.

Однако координирующая роль журналов выступила бы более ярко, если бы редакционные коллегии не просто публиковали присылаемые им работы привычного направления, а более активно вмешивались бы в работу авторов, например, путем заказа специальных статей, освещающих наиболее перспективные проблемы данной отрасли естествознания, помещения на своих страницах материалов плодотворных дискуссий по этим вопросам и даже путем проведения опросов специалистов по определенным важным проблемам для формирования общественно-научного мнения в какой-либо области.

Координация должна выражаться также в более близком контакте редакционных коллегий различных журналов, что приведет к сосредоточению сил на наиболее важных участках, уменьшению параллелизма в работе, позволит точнее определить лицо и направление каждого журнала, выяснить необходимые изменения имеющейся сети научных журналов, позволит решительнее привлечь в журналы работников периферийных научных учреждений и предприятий.

Крайне важно планомерное сотрудничество журналов различных направлений в освещении новых пограничных разделов знания и других

наиболее перспективных участков роста естественных наук.

Важным организационным мероприятием должно быть введение в редакционные коллегии журналов молодых научных сил. Необходимо более широкое привлечение научной молодежи к рецензированию статей, повышение заинтересованности в своем труде рядовых работников ре-

дакций и издательств.

Без быстрой, четкой и слаженной работы авторов, редакций, коллективов рецензентов и работников издательств немыслимо повышение качества выпускаемой научной продукции и сокращение сроков ее выпуска. Сроки всегда играют решающую роль в издательском деле, когда речь идет о научном приоритете. Даже при самом высоком качестве научных исследований советская наука не сможет занять первое место в мире в данной области, если рукописи будут залеживаться в портфелях рецензентов и на полках редакций!

Поднимая выше теоретический уровень публикуемых статей, научный журнал всегда должен помнить о тесной связи своих работ с практикой коммунистического строительства. Здесь необходимо правильно определить ведущие и трудоемкие проблемы, перспективные научные ис-

следования и поисковые работы.

Нельзя забывать о роли журналов в ознакомлении широкого круга читателей с новой научной литературой (рецензии, обзоры монографической

литературы).

Коллективы ученых, входящие в редакционные коллегии научно-технических журналов, должны сделать все возможное для того, чтобы научные и научно-технические журналы полностью обеспечили многочисленную армию советских ученых полноценной и своевременной информацией.

Советская наука и советская техника, следуя указаниям Центрального Комитета КПСС и Советского Правительства, в ближайшее время поднимутся на новый организационный уровень, недоступный науке и технике капиталистических стран, и это создаст условия для еще более быстрого развития советской науки и техники в ближайшие годы, развития, направленного на благо советского народа.

Советские ученые отдадут все свои силы и знания на осуществление программы строительства коммунизма и встретят XXII съезд Коммунисти-

ческой партии Советского Союза новыми успехами.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ, ГИДРИРОВАНИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ГОРЕНИЯ НА ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

IV. О НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ НА ПЛАТИНЕ

Е. Н. Овчинникова и О. К. Давтян

Целью настоящих исследований является изучение низкотемпературного окисления сернистого ангидрида на поверхности платинового катализатора методами, разработанными нами [3] для исследования этой реакции на поверхности активированного угля.

Экспериментальная часть

Методика исследования. Образцы катализатора приготовлялись нами электрохимическим осаждением платиновой черни из раствора платинохлористоводородной кислоты на поверхности платиновых сеток. Количество черни на каждом образце определялось взвешиванием. Активность катализатора относилик 1 г платиновой черни, так как в условиях наших опытов гладкая платиновая сетка практически не оказывала каталитического действия.

Методика исследования заключалась в следующем: черненая платиновая сетка подвешивалась внутри рабочей части адсогбционной вакуумной установки, описание которой дано в работе [3]. После обезгаживания катализатора в установку впускался предварительно очищенный от примесей и водяных паров воздух ($P=140\ \text{мм}$ Hg pt. ст.). После этого впускался сернистый газ ($P=340\ \text{мм}$ Hg pt. ст.). По прошествии определенного времени газ откачивался, затем установка вскрывалась и оттуда извлекался катализатор, который тщательно отмывался в кипящей воде. В промывных водах титрованием определялось количество смытой с катализатора серной кислоты.

Так как все опыты по окислению SO₂ проведены нами в одинаковых температурных, концентрационных и временных условиях, то за меру активности катализатора было возможно принять количество ме молей

серной кислоты, снятой с 1 г платиновой черни.

Предварительные опыты показали, что на платиновом катализаторе, как и в случае активированного угля, активным кислородом в окислении SO₂ при 20° является адсорбированный кислород, слабо связанный с поверхностью, что подтверждается также и электрохимическими измерениями.

Результаты эксперимента. При изучении активности платинового катализатора по вышеописанной методике было установлено, что платиновый катализатор отравляется. На рис. 1 иллюстрируется изменение активности образцов катализатора от числа повторных однотипных опытов по окислению SO₂, проведенных на этих образцах.

Как видно из приведенной кривой, в основном отравление происходит в течение первых четырех опытов, при этом активность понижается в

несколько раз.

Так как сернистый газ, поступавший в установку из баллона, подвергался достаточно хорошей очистке, то естественное предположение, что отравление катализатора происходит за счет обычных примесей в SO₂, почти с уверенностью можно отклонить. Поставленные контрольные опыты с химически чистым SO₂, полученным из сульфита натрия, показали, что

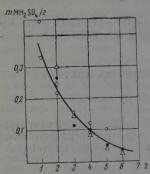


Рис. 1. Зависимость активности платинового катализатора от числа повторных опытов

и в этом случае наблюдается точно такое же отравление катализатора, как и с SO_2 из баллонов.

Так как, согласно литературным данным, подогрев платиновой черни со следами серной кислоты приводит к резкому уменьшению ее способности к хемосорбции кислорода, то нами не исключалась возможность такой порчи катализатора в процессе многократных отмывок кислоты с катализатора в кипящей воде. Контрольные опыты показали, что процесс кипячения катализатора в воде либо разбавленной серной кислоте не снижает его каталитической активности.

При постановке экспериментов по выявлению причины отравлении платиновых катализаторов мы исходили из предположения, что оно может быть обусловлено хемосорбцией на активных центрах катализатора самого сернистого газа либо примесей каталитичес-

ких ядов. Последнее предположение отпадает в связи с результатами

контрольных опытов.

Опыт показывает, что степень отравления катализатора зависит от краткости опыта, а не от длительности контакта с SO₂, которая варьировалась от 1 до 20 час. По всей видимости, в условиях наших опытов процесс окисления и процесс отравления заканчиваются в течение более короткого промежутка времени, чем длительность контакта катализатора с SO₂.

Для проверки предположения о том, что отравление происходит вследствие хемосорбции SO2 на активных центрах, предназначенных для кисло-

рода, нами были проведены следующие опыты.

а) Платиновый катализатор обезгаживался в вакууме два часа при 100°, после чего при этой же температуре он находился в течение двух часов в атмосфере сернистого газа. Затем проводилось охлаждение до 20°, откачка сернистого газа, обезгаживание катализатора в вакууме и измерение его активности, которая оказалась равной 0,088 мг моль/г.

Таким образом, в данном эксперименте предварительный контакт катализатора с SO₂ при 100° (без кислорода) привел к высокой степени отравления, вследствие чего однократный опыт по измерению его активности показал значение, соответствующее случаю проведения четырех последующих опытов в обычных условиях.

б) Свежеприготовленный образец катализатора двукратно подвергался вышеуказанному отравлению сернистым газом при отсутствии кислорода, после чего его активность снизилась в 10 раз (0,023 ме моль/г)

Обсуждение результатов

Предполагаем, что механизм отравления при повторяющихся опытаз заключается в том, что на одних и тех же активных центрах могут хемо сорбироваться либо молекулы кислорода, либо молекулы SO₂.

Если центр окажется занятым кислородом, то через него происходи каталитическое окисление SO_2 в SO_3 , молекула которого фиксируется на этом центре. Если же на активном центре хемосорбируется SO_2 , то центр исключается из каталитической реакции, т. е. отравляется. Следователь

но, в течение одного опыта блокируется определенная доля активных центров. Последующая обработка водой не регенерирует отравленные центры, но восстанавливает активность только той части центров, которые были заняты молекулами H₂SO₄. В последующем опыте эти восстановленные центры опять частично отравляются и частично окисляют SO2 и т. д.

При таком механизме отравления зависимость активности катализатора от краткости проведенных на нем опытов должна выражаться показательным законом, что в действительности и наблюдается. На рис. 2 випно, что при графическом выражении зависимости активности катализатора от числа z проведенных на нем опытов в полулогарифмическом масштабе мы получаем прямую

Это подтверждает высказанное нами предположение о хемосорбции SO2 на активных центрах катализатора и, следовательно, определенным образом освещает предполагаемый механизм окисления SO₂, проходящего через взаимодействие с кислородом, хемосорбированным на активных центрах катализатора.

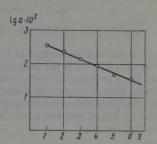


Рис. 2. Зависимость логарифма активности платинового катализатора от числа повторных

В работе О. К. Давтяна и сотрудников [5], использовавших электрохимический метод изучения платиновых катализаторов, также было обнаружено аналогичное явление отравления сернистым газом.

Выволы

1. Показано, что на поверхности платиновой черни при 20° происходит окисление сернистого ангидрида с фиксацией продукта окисления на поверхности.

2. При реакции окисления SO₂ на платиновой черни при 20° происходит отравление катализатора вследствие хемосорбции сернистого ангид-

рида.

3. Степень отравления катализатора возрастает при контакте его с

сернистым ангидридом без кислорода при температурах 20-100°.

4. Наблюденные закономерности низкотемпературного отравления платинового катализатора находятся в соответствии с представлением о том, что собственно каталитической стадией реакции является взаимодействие молекул SO₂ с кислородом, хемосорбированным на активных центрах катализатора.

Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова

20.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

- 1. О. К. Давтян и Е. Н. Овчинникова, Докл. АН СССР, 104, 857, 1955.

- 2. Е. Н. Овчинникова и О. К. Давтян, Ж. физ. химии, 30, 1735, 1956. 3. О. К. Давтян и Е. Н. Овчинникова, Ж. физ. химии, 35, 713, 1961. 4. О. К. Давтян и Ю. А. Ткач, Ж. физ. химии, 35, 992., 1961. 5. О. К. Давтян, Б. А. Манакин, Э. Г. Мисюк и Ю. Н. Поли-щук, Ж. физ. химии, 35, 1186, 1961.

INVESTIGATION OF THE MECHANISM OF OXIDATION, HYDROGENATION AND ELECTROCHEMICAL COMBUSTION ON SOLID CATALYSTS

IV. SOME DATA ON THE LOW - TEMPERATURE OXIDATION OF SO_2 OVER PLATINUM, POISONING OF THE PLATINUM CATALYST BY SULFUR DIOXIDE

E. N. Ovchinnikova, O. K. Davtyan (Odessa)

Summary

It has been shown that at 20° sulfur dioxide is oxidized over a platinum black catalyst with fixation of the oxidation products on the surface. Chemisorption of sulfur dioxides leads to poisoning of the catalyst. The degree of poisoning increases at $20-100^\circ$ when sulfur dioxide contacts the catalyst in the absence of oxygen. The observed relations in the low temperature poisoning of the platinum catalyst are in accord with the assumption that the actual catalytic act is interaction of SO_2 with oxygen chemisorbed on the active catalytic centers.

показатель преломления двойной жидкой системы

В. И. Анисимов

Объяснение показателя преломления оптической среды по теории Эйнштейна [1, 2] основывается на поглощении и вторичном испускании фотонов атомами (молекулами) оптической среды. Если показатель преломления оптической среды

$$n = \frac{c}{v}, \tag{1}$$

где v — скорость распространения света в этой среде, то расстояние l свет пройдет за время $t_v = l/v$. Но фотон это расстояние, согласно Эйнштейну, пролетает со скоростью c за время $t_c = l/c$, причем

$$\Delta t = t_v - t_c = l\left(\frac{1}{n} - \frac{1}{c}\right) = \frac{l}{c}(n-1)$$
 (2)

будет временем, в течение которого фотон был поглощен атомами среды. Для каждого атома, с которым взаимодействовал фотон, это время будет равно wт, где w — вероятность поглощения атомом фотона. Общее время поглощения Δt на расстоянии l будет

$$\Delta t = l \sum_{N} w \tau, \tag{3}$$

где N — количество атомов, с которыми взаимодействует фотон на расстоянии единицы длины в направлении распространения света. Из (2) и (3) получаем

$$n-1=c\sum_{N}w\tau. \tag{4}$$

Несмотря на феноменологический характер теории Эйнштейна, дальнейшее развитие квантовой механики принципиально решило вопрос о возможности вычисления т и w в формуле (4). Вычисление т для монохроматического света связывается (см. [3]) со строением атомов (суммой электрических моментов оптических электронов электронной оболочки атома) и для однородных атомов в формуле (4) может быть заменено средним значением т_{ср.}, которое можно в формуле (4) вынести за знак суммы:

$$n-1=c\tau_{\rm cp}\sum_{N}w. \tag{4a}$$

Также можно считать w средним, и тогда

$$n - 1 = c\tau_{\rm ep} w_{\rm op} N. \tag{46}$$

Квантовая теория взаимодействия света с заряженными частицами, развитая Дираком [4], Гайтлером [5] применена для вычисления вероятности w взаимодействия фотона с атомом среды. Вероятность взаимодействия атома с фотоном и перехода атома в возбужденное состояние равна

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |H'|^2, \tag{5}$$

где H' —возмущающий член гамильтоновой функции

$$H = H_0 + H' \tag{6}$$

и является функцией, определяющей взаимодействие атома с фотоном. H' рассматривается как малое возмущение по сравнению с общей гамильтоновой функцией H и для определения его используется общая теория возмущений. В функцию H' входят: H_{Φ}' — взаимодействие атома с фотоном и H_a' — ваимодействие атома с другими атомами, так что

$$H' = H'_{\Phi} + H'_{a}. \tag{7}$$

Ввиду математических трудностей значение H' не вычислено ни для одной жидкой оптической среды.

Пусть оптическая среда состоит из двух видов молекул или атомов, тогда (4a) можно представить из двух слагаемых:

$$n - 1 = c\tau_{\text{cp}\,1} \sum_{N_1} w_1 + c\tau_{\text{cp}\,2} \sum_{N_2} w_2, \tag{8}$$

причем

$$N_1 + N_2 = N \tag{8a}$$

или, принимая во внимание (5) и (7):

$$n-1 = \frac{2\pi c}{\hbar} \tau_{\rm cp1} \sum_{N_{\bullet}} |H'_{\Phi 1} + H'_{a1}|^2 + \frac{2\pi c}{\hbar} \tau_{\rm cp2} \sum_{N_{\bullet}} |H'_{\Phi 2} + H'_{a2}|^2. \tag{9}$$

В (9) в первом слагаемом правой части равенства функция взаимодействия между атомами H'_{a1} определяется теперь не только взаимодействиями между атомами первой оптической среды, но и взаимодействиями между атомами первой среды и атомами второй среды. Чтобы учесть произшедшее изменение, заменим в (9) H'_{a1} на $H'_{a11} + h_{12}$, где H'_{a11} обозначает функцию взаимодействия при наличии только атомов первой оптической среды и функция взаимодействия h_{12} показывает происшедшее изменение взаимодействия для атомов первой среды благодаря появлению атомов второй среды. Аналогичным образом, H'_{a2} в (9) заменяем на $H'_{a22} + h_{21}$. Функции взаимодействия h_{12} и h_{21} должны быть равны нулюкогда N_1 или N_2 равно нулю. В то же время обе эти функции выражаю, одну и ту же физическую сущность, поэтому желательно одинаковое выражение их. Эти условия будут удовлетворены, если h считать функцией N_1N_2 и H', т. е. $h = f(N_1N_2, H')$, что в простейшем случае удовлетворяется следующими выражениями:

$$h_{12} = f_{12}N_1N_2H' \text{ if } h_{21} = f_{21}N_1N_2H'. \tag{10}$$

Принимая во внимание (7) и (10), выражение (9) примет вид:

$$n - 1 = \frac{2\pi c}{\hbar} \tau_{\text{op1}} \sum_{N_2} |H'_1 (1 + f_{12} N_1 N_2)|^2 + \frac{2\pi c}{\hbar} \tau_{\text{op2}} \sum_{N_2} |H'_2 (1 + f_{21} N_1 N_2)|^2,$$
(11)

или, производя замену по (5),

$$n - 1 = c\tau_{\text{cpl}} \sum_{N_1} w_1 (1 + f_{12}N_1N_2)^2 + c\tau_{\text{cpl}} \sum_{N_2} w_2 (1 + f_{21}N_1N_2)^2.$$
 (12)

Так как в каждом слагаемом частицы одинаковы, то w и f можно взять средними, тогда

$$n - 1 = c\tau_{\text{cp1}}N_1w_{\text{cp1}} \left(1 + f_{\text{cp12}}N_1N_2\right)^2 + c\tau_{\text{cp2}}N_2w_{\text{cp2}} \left(1 + f_{\text{cp21}}N_1N_2\right)^2$$
 (13)

заменяя

$$N_1 = N_1^0 V_1 \times N_2 = N_2^0 V_2, \tag{14}$$

 $(N_1^0$ и N_2^0 — количество атомов в единице объема однородной жидкости, V — объем) и подставляя значения N_1 и N_2 из (14) в (13), получим:

$$n - 1 = V_{1}c\tau_{\text{op1}}N_{1}^{0}w_{\text{op1}} + V_{1}^{2}V_{2} \cdot 2N_{1}^{0}N_{2}^{0}f_{\text{op12}}c\tau_{\text{op1}}N_{1}^{0}w_{\text{op1}} + + {}_{v}V_{2}c\tau_{\text{op2}}N_{2}^{0}w_{\text{op2}} + V_{1}V_{2}^{2} \cdot 2N_{1}^{0}N_{2}^{0}f_{\text{op21}}c\tau_{\text{op2}}N_{2}^{0}w_{\text{op2}}.$$

$$(15)$$

В (15) выражения, имеющие множителем f^2 , отброшены как величины высшего порядка малости.

Обозначим объемные отношения составных частей смеси:

$$\frac{V_1}{V} = x$$
 и $\frac{V_2}{V} = 1 - x$, где $V = V_1 + V_2$, (16)

тогда для каждой единицы объема смеси, т. е. считая $V_1+V_2=1$, получим $V_1=x$ и $V_2=1-x$. Вводя эти обозначения, а также используя соотношения (4a) и (4б), из (15) получим:

$$n-1 = x (n_1 -1) + c_1 x^2 (1-x) (n_1 -1) + (1-x) (n_2 -1) + c_2 x (1-x)^2 (n_2 -1),$$
 (17)

где введены обозначения

$$c_1 = 2N_1^0 N_2^0 f_{\text{cp12}}$$
 m $c_2 = 2N_1^0 N_2^0 f_{\text{cp'21}}$.

Для случая, когда при смешивании жидкостей объем не изменяется и функция взаимодействия остается неизменной, т. е. $f_{\text{ср}12} = f_{\text{ср}21} = 0$, формула (17) превращается в формулу аддитивности:

$$n-1=x(n_1-1)+(1-x)(n_2-1). \hspace{1.5cm} (18)$$

При условии возможности заменить объемные соотношения в формуле (18) мольными формула (18) совпадает с формулой Моргулевой [6]: $n=n_1z+n_2$ (1—z), где z— молекулярное отношение. Условием такой замены является соблюдение равенства $M_1/d_1=M_2/d_2$, где M_1 и M_2 —молекулярные веса, d_1 и d_2 —плотности компонентов. Это условие для систем, изученных Моргулевой, соблюдено довольно точно и поэтому формула (18) применима ко всем системам, обработанным Моргулевой.

Если в (18) х и 1 — х выразить через соответствующие веса и плот-

ности, то (18) превращается в формулу Гладстона [7]:

$$P^{\frac{n-1}{d}} = \sum P_1 \frac{n_i - 1}{d_i}.$$

Разберем случай, когда при образовании смеси взаимодействие не изменяется, но изменяется объем. Ввиду пропорциональности N плотности d из (46) для одной и той же оптической среды следует:

$$\frac{n-1}{d} = \frac{n'-1}{'d'} \,. \tag{19}$$

Вначале найдем n' и d' в предположении, что объем остается неизменным, а затем применим (19). При неизменяемости объема $d'=d_2+x$ (d_1-d_2), откуда $x=\frac{d'-d_2}{d_1-d_2}$ и тогда (18) преобразуем:

$$n-1 = 1 (n_1-1) + (1-x) (n_2-1) = (n_2-1) + x [(n_1-1) - (n_2-1)] =$$

$$= (n_2-1) + \frac{d'-d_2}{d_1-d_2} [(n_1-1) - (n_2-1)] =$$

$$= \frac{d_1 (n_2-1) - d_2 (n_1-1)}{d_1-d_2} + d' \frac{n_1-n_2}{d_1-d_2}.$$

Применяя к последнему выражению (19), получаем:

$$\frac{n-1}{d} = \frac{\frac{d_1(n_2-1) - d_2(n_1-1)}{d_1 - d_2}}{\frac{d_1 - d_2}{d'}} + \frac{n_1 - n_2}{d_1 - d_2}$$

и окончательно:

$$n-1 = d \left[\frac{n_1 - n_2}{d_1 - d_2} + \frac{\frac{(n_2 - 1) d_1 - (n_1 - 1) d_2}{d_1 - d_2}}{d_2 + x (d_1 - d_2)} \right]. \tag{20}$$

Формула (20) применима к следующим двойным жидким системам: этиловый спирт — метиловый спирт [8, 11], этиловый спирт — изобу-

Система метилциклогексан — диоксан

Таблица 1

Содержа- ние ме- тилпикло- генсана, объемн. %	d_4^{20}	7			
		наблю- ден. (n _H)	вычисл. по (20) (n _B)	$(n_{ m B} - n_{ m H}) \cdot 10^{4}$	
0,0000 0,2762 0,4684 0,6815 0,8337 1,0000	1,0334 0,9556 0,9035 0,3472 0,8088 0,7691	1,42232 1,42045 1,41978 1,41975 1,42058 1,42301	1,42040 1,41981 1,41977 1,42066	$ \begin{array}{c c} -0,5 \\ +0,3 \\ +0,2 \\ +0,8 \\ - \end{array} $	

Таблица 2

Система дибутилкарбинол — пиклогексан

Содержа-					
ние дибу- тилкарби- нола, объемн. %	d_4^{20}	наблю- ден. (n _H)	вычислен. по (20)(nB)	$(n_{\mathrm{B}}-n_{\mathrm{H}})\cdot 10^{4}$	
0,0000 0,1673 0,4041 0,5104 0,7175 1,0000	0,7781 0,7835 0,7936 0,7983 0,8085 0,8234	1,42608 1,42533 1,42558 1,42593 1,42689 1,42892	1,42535 1,42571 1,42597 1,42699		

Таблица 3

Система циклогексан — диоксан

			• •	
Содержа- ние цин- логенса- на, объемн. %	d4			
		наблю- ден. (n _H)	вычислен. по (20) (n _B)	$(n_{\mathrm{B}} - n_{\mathrm{H}}) \cdot 10^4$
0,0000 0,2117 0,4357 0,6630 0,8278 1,0000	1,0334 0,9741 0,9010 0,8561 0,8163 0,7781	1,42232 1,42087 1,42028 1,42084 1,42242 1,42608	1,42083 1,42023 1,42088 1,42243	

тиловый спирт [8, 11], метилциклогексан — диоксан [9] (табл. 1), дибутилкарбинол — циклогексан [9] (табл. 2), циклогексан — диоксан [9] (табл. 3), бензол — анизол [10, 26].

Таким образом, применимость формулы (20) показана на примерах шести различных двойных жидких систем, которые не сохраняют неизменным объем, а некоторые имеют экстремальные значения показателя преломления, и все же хорошо описываются формулой (20), не имеющей каких-либо коэффициентов.

Применим формулу (17) для случая, когда взаимодействие компонентов $f_{{\rm cp}\,1\,2}$ и $f_{{\rm cp}\,2\,1}$ при образовании смеси изменяется, но это изменение ограничено условием $f_{{\rm cp}\,1\,2}=f_{{\rm cp}\,2\,1}$. Тогда в (17) $c_1=c_2=c$ и (17) можно преобразовать:

$$n-1 = (n_1-1)x + (n_2-1)(1-x) + cx(1-x)[(n_1-1)x + (n_2-1)(1-x)] = [(n_1-1)x + (n_2-1)(1-x)][1 + cx(1-x)]$$
(21)

для случая неизменяемости объема. Это выражение отличается от случая аддитивности (18) множителем [1+cx(1-x)]. При изменении объема к (21) применяем (19) и, повторяя рассуждения, приведшие к (20), получим:

$$n-1 = d \left[\frac{n_1 - n_2}{d_1 - d_2} + \frac{\frac{(n_2 - 1) d_1 - (n_1 - 1) d_2}{d_1 - d_2}}{\frac{d_2 + x (d_1 - d_2)}{d_2 + x (d_1 - d_2)}} \right] [1 + cx (1 - x)]. \tag{22}$$

Формула (22) была опубликована в [11]. Применимость формулы (22) проверена для следующих двойных жидких систем: вода — изопропиловый спирт [11, 12]; вода — двуххлоруксусная кислота [13, 11]; вода — серная кислота [14, 11], n-пропиловый спирт — метиловый спирт [8, 11]; бензол — тетралин [16, 11]; четыреххлористый углерод — бензол [17, 11]; хлороформ — ацетон [17, 11]; этиловый спирт — никотин [18, 11]; толуол — n-толуидин [19, 11]; ацетон — i-пропанол [20, 11]; бензол — диметиланилин [21, 26]; бензол — n-толуидин [19, 26]; n-амиловый спирт — n-бутиловый спирт [22, 26]; n-иклогексан — тетрагидронафталин [16, 26]; n-нитротолуол — толуол [19, 26]; вода — метиловый спирт [12, 11]; вода — диэтилдвукислый [23, 11]; бензол — ацетон [24, 11]; скипидар — бензол [14, 11]; бензол — 1—n-октиловый спирт [25, 11]; этиловый эфир — скипидар [14, 11]; вода — ацетон [24, 26]; вода — n-пропиловый спирт [25, 26]; бензол — уксусная кислота [17, 26]; бензол — октилацетат [25, 26]; n-пропиловый спирт — n-бутиловый спирт [22, 26].

Таким образом, на примерах 29 различных оптических систем показана хорошая применимость формулы (22), несмотря на то, что во всех этих системах изменяется объем, а показатель преломления отклоняется от аддитивности.

Разберем еще один случай применимости формулы (17), более общий, чем дает формула (22),а именно,—при условии, когда в (17) $c_1 + c_2 + 0$, но все же последнее неравенство ограничено условием: $\Delta c = c_1 - c_2$ не является слишком большим, а именно

$$(c_1 - c_2) (n_1 - n_2) \leqslant 0.0016.$$
 (23)

При выполнении условия (23) упрощения, которые будут сделаны, изменят вычисленный показатель преломления смеси не более чем на 0,0001. Формулу (17) преобразуем:

$$n-1 = [x (n_1 - 1) + (1 - x) (n_2 - 1)] + c_1 x^2 (1 - x) (n_1 - 1) + c_2 x (1 - x)^2 (n_2 - 1).$$
 (24)

Из тождества

$$[x (n_1 - 1) + (1 - x) (n_2 - 1)] = (n_2 - 1) + x (n_1 - n_2)$$

определяем

$$(n_2-1)=[x(n_1-1)+(1-x)(n_2-1)]-x(n_1-n_2)$$

и из тождества

$$[x (n_1 - 1) + (1 - x) (n_2 - 1)] = (n_1 - 1) - (1 - x) (n_1 - n_2)$$

находим

$$(n_1-1)=[x(n_1-1)+(1-x)(n_2-1)]+(1-x)(n_1-n_2)$$

и подставляем соответственно в последние два слагаемых (24). Тогда

$$n-1 = [x (n_1-1) + (1-x) (n_2-1)] + c_1x^3 (1-x) (n_2-1) + c_1x^2 (1-x)^2 (n_2-1) + c_1x^2 (1-x)^2 (n_1-n_2) + c_2x^2 (1-x)^2 (n_1-1) + c_2x (1-x)^3 (n_2-1) - c_2x^2 (1-x)^2 (n_1-n_2) = [x (n_1-1) + (1-x) (n_2-1)] + c_1x^2 (1-x) [x (n_1-1) + (1-x) (n_2-1)] + c_2x (1-x)^2 [x (n_1-1) + (1-x) (n_2-1)] + c_2x (1-x)^2 [x (n_1-1) + (1-x) (n_2-1)] + c_2x (1-x)^2 (n_1-n_2) (c_1-c_2).$$

При выполнении условия (23) последним слагаемым можно пренебречь, и, вынося выражение, стоящее в квадратных скобках, за скобки, получим:

$$n-1 = [x (n_1 - 1) + (1 - x) (n_2 - 1)] \times \times [1 + c_1 x^2 (1 - x) + c_2 x (1 - x)^2].$$
 (25)

Чтобы учесть изменение объема, к (25) применяем (19) и, повторяя рассуждения, приведшие к (20), получим окончательно:

$$n-1=d\left[\frac{n_1-n_2}{d_1-d_2}+\frac{\frac{(n_2-1)d_1-(n_1-1)d_2}{d_1-d_2}}{\frac{d_1-d_2}{d_2+x(d_1-d_2)}}\right]\left[1+c_1x^2(1-x)+c_2x(1-x)^2\right]. \tag{26}$$

Формула (26) была опубликована в [26]. При $c_1 = c_2$ формула (26) упрощается и преобразуется в формулу (22), а при $c_1 = c_2 = 0$ в форму-

. лу (20).

Формула (26) проверена для следующих двойных жидких систем: вода — уксусная кислота [27, 26]; циклогексан — декагидронафталин [16, 26]; бензол — бензонитрил [21, 26]; бензол — анилин [21, 26]; изопропиловый спирт — н-бутиловый спирт [22, 26]; анилин — этиловый спирт [28, 26]; гексан — м-толуидин [19, 26]; пропиловый спирт — 2дибромэтан [29, 26]; этиловый спирт — сероуглерод [8, 26]; этилецетат йодистый этил [17, 26].

Выводы

На основании теории фотонов Эйнштейна и квантовой теории взаимодействия света с заряженными частицами сделан вывод ганее опубликованной формулы (26) для определения показателя преломления двойной жидкой системы.

При анализе причин отклонения показателя преломления смеси от аддитивности фогмула (26) дает возможность раздельного количественного определения этого отклонения от изменения объема и от изменения взаимодействия между компонентами смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Einstein, Ann. Physik, 17, 132, 1905.
2. A. Einstein, Phys. Z., 18, 121, 1917.
3. Д. И. Блохинцев, Основы квантовой механики, 1949.
4. П. Дирак, Основы квантовой механики, 1937.
5. В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, 1940.
6. О. М. Моргулева, ЖРФХО, ч. Х., 46, 235, 1914.
7. Gladstone a. Dale, Phys. Trans. Royal Soc., A153, 321, 1863; Dale a. Gladstone, Phys. Trans. Royal Soc., 887, 1858.
8. Wüllner, Ann. Physik, 1, 133, 1868.

9. Б. В. И о ф ф е, Докл. АН СССР, 87, 763, 1952. 10. А. Martin a. В. Со I I i е, J. Chem. Soc., 2658, 1932. 11. В. И. Анисимов. Ж. физ. химии, 27, 674, 1953. 12. А. Г. Дорошевский, Физико-химические свойства водно-спиртовых растворов, M., 1912.
О. E. Fri vold du. E. Rund, Norske vidensk. Akad., Oslo, I, Mat.-naturv.

kl., 12, 17, 1932.

kl., 12, 17, 1932.

14. Неss, Anz. Akad. Wiss. Wien., 312, 1905.

15. М. Борн, Оптика, 1937.

16. N. MacFarlane, G. Wright, J. Chem. Soc., 114, 1933.

17. H. Habbard, Z. phys. Chem., 74, 267, 1940.

18. Landolt, J. Liebig's Ann. Chem., 189, 393, 1877.

19. Dessart, Bull. Soc. chim. belges, 35, 9, 1926.

20. Parks u. Chaffee, J. Phys. Chem., 31, 443, 1927.

21. Martin a. Collie, J. Chem. Soc., L., 2658, 1932.

22. Trew a. Watkins. Trans. Faraday Soc., 29, 1310, 1933.

23. Herz u. Lorentz, Z. phys. Chem., A140, 406, 1929.

24. Drude, Z. phys. Chem., 23, 267, 1897.

25. Техническая энциклопедия, Справочник физических, химических и технологических величии, том 5, 8. ческих величин, том 5, 8.

26. В. И. Анисимов, Ж. физ. химии, 27, 1797, 1953. 27. Buchkremer, Z. phys. Chem., 6, 161, 1890; Buchkremer, Diss., Bonn, 1890, 28. Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabelen, II, 995, 1923. 29. Schnett, Z. phys. Chem., 9, 349, 1892.

INDEX OF REFRACTION OF A BINARY LIQUID SYSTEM

V. I. Anisimov (Moscow)

Summarv

The formula for the refractive index of a binary liquid system:

$$n-1 = \left[\frac{n_1 - n_2}{\frac{d_1 - d_2}{d_1 - d_2}} + \frac{\frac{(n_2 - 1) d_1 - (n_1 - 1) d_2}{\frac{d_1 - d_2}{d_2 + x (d_1 - d_2)}}}{\frac{d_2 + x (d_1 - d_2)}{d_2 + x (d_1 - d_2)}}\right] [1 + C_1 x^2 (1 - x) + C_2 (1 - x) x^2]$$

where n is the refractive index and d the density of the mixture; n_1 , n_2 , d_1 , d_2 are the respective quantities for the components; cz and cz coefficients, constant for a given binary system and x the content per volume of the component with the subscript 1, has been derived and its validity confirmed. The derivation has been made on the basis of Einsteins photon theory and the quantum theory of interaction between light and chargedparticles. The first two factors of the right side of the formula permit accounting for the volume dependence of the refractive index, the third factor accounts for the part played by component interaction. Forty five liquid binary systems are given for which a test of the formula showed good results.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПОДАВЛЕНИЯ ТРАВЛЕНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКЕ МЕТАЛЛОВ

С. И. Кричмар

В предыдущей статье [1] нами рассмотрен процесс подавления травления при электрохимической полировке и приведены некоторые результаты эксперимента, подтверждающие значение этого фактора в исследованном процессе. Настоящей работе приводится ряд дополнительных данных, полученных методов микрофотографирования, иллюстрирующих процесс подавления травления электрополировкой для случаев различных металлов и электролитов. Микросъемки в большинстве случаев проводились при максимальном увеличении металлмикроскопа.

Экспериментальная часть

в растворах Н₃РО₄. На рис. 1 Поведение меди приведены микрофотографии образца меди при различных плотностях тока растворения в 7,5 М растворе ортофосфорной кислоты. Плотности тока на рисунке даны в долях предельного $i_0(i_0 = 0.040 \ a/cm^2)$. Перед каждым растворением образец подвергался электрополировке до удаления следов травления. Продолжительность травления в каждом случае составляла 6 мин. Линейное увеличение микроскопа 140. На рис. 1 иллюстрируется зависимость интенсивности травления от поляризационных характеристик электрорастворения металла. Как видно из рис. 1, наиболее интенсивное травление имеет место при $i \approx 0.5$ i_0 , минимальные скорости травления наблюдаются при i=0 и $i=i_0$, чего и следовало ожидать из общих теоретических соображений. Скорость травления зависит от разности плотностей тока на различных участках, которая в свою очередь определяется разностью потенциалов $\Delta \varphi$. Ясно, что при одной и той же $\Delta \varphi$ скорость травления тем больше, чем больше $\Delta \varphi / \Delta i \approx d\varphi / di$. Величина dq/di, естественно, имеет максимум примерно в области $i\approx 0.5i_0$. С другой стороны, $d\varphi/di \rightarrow 0$ при i=0 и $i=i_0$, поэтому и скорость травления здесь минимальна.

Было изучено травление меди в 10%-ной азотной кислоте. Подготовка образца заключалась в следующем: после тщательной механической шлифовки и полировки образец электрополировался в 10 M растворе H₃PO₄ в течение 15 мин. и затем в течение 1 мин.шлифовался в одном направлении наждачной бумагой № 0. В процессе травления, как и в процессе электрополировки, сглаживаются следы механической обработки. Однако в этом случае картина осложняется появлением шероховатостей за счет структуры травления, что заставляет сделать предложение, что в процессе полировки наиболее существенным является не сглаживание неровностей микропрофиля, оставшихся после механической обработки, которое имеет место, как мы видели, и при обычном растворении металла, а подавление структурного травления.

На рис. 2 представлены различные стадии подавления травления меди в процессе электролитической полировки. Микросъемка проводилась на металлмикроскопе МИМ-2 при боковом освещении с масляной иммерсией. Линейное увеличение микроскопа при съемке равнялось 1350. Подготов—



Рис. 1. Травление меди в ${\rm H_3PO_4}$ в различных участках поляризационной кривой (\times 140)

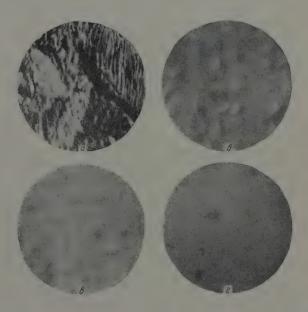


Рис. 2. Различные стадии подавления травления при электрополировке меди в ${\rm H_3PO_4}$ (\times 1350): a- травление, 6- полировка в течение 3 мин., e- в течение 6 мин., e- в течение 15 мин.

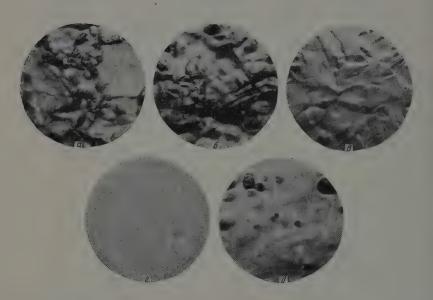


Рис. 3. Поведение стали ЭЯІТ (× 1000): a — травление при потенциале 3 a, b — травление в горячей 20%-ной азотной кислоте, b — полировка в течение 4 мин., b — в течение 10 мин., b — поверхность стали после полировки в течение 10 мин. при небольшом увеличении — × 340

ка образца состояла в тщательной механической шлифовке и последующей электрополировке до удаления следов микрошероховатостей. На рис. 2,a, приведена структура травления меди в $7,5~M~H_3PO_4$, плотность тока травления $15~\text{мa/cm}^2$. На рис. 2,6~-e, представлены последовательные стадии подавления травления при растворении в том же электролите, анодный потенциал 1,4~e по н. к. э.

Поведение латуни. Полировка $\alpha+\beta$ -латуни велась в 10~M растворе ортофосфорной кислоты. Предварительная обработка образца такая же, как и в случае меди. При полировке латуни характерным является наличие следов травления на окончательно обработанной поверхности, что, очевидно, является следствием двухфазной структуры данного сплава.

Поведение углеродистой стали. Электрополировка углеродистой стали проводилась в электролите состава: 82% H_3PO_4 (уд. в. 1,6), 12% H_2SO_4 (уд. в. 1,84), 6% CrO_3 , при 70° . Анодный потенциал 5 ϵ [2]; линейное увеличение микроскопа 1350; иммерсия масляная. На окончательно обработанной поверхности видны следы травления, не исчезающие при достаточно большой (\sim 30 мин.) длительности обработки.

Поведение нержавеющей стали. ЭЯ1Т. В том же электролите изучен процесс подавления травления для нержавеющей стали типа ЭЯ1Т. На рис. 3,а, представлена картина электрохимического травления стали в этом электролите при анодном потенциале 3 в. на рис. 3.6, — картина травления ее в 20%-ной азотной кислоте в течение 10 сек. Рис. 3, в, г, иллюстрирует процесс подавления электрополировкой. Полировка велась при 70° и потенциале анода 8 є по н. к. э. Измерения потенциала проводились в этом и других опытах при помощи катодного вольтметра ЛЛПУ-1 по отношению к насыщенному каломельному электроду (н. к. э.); линейное увеличение микроскопа при фотографировании равнялось 1000; иммерсия масляная. Как видно из рисунка 3, г, поверхность нержавеющей стали при большом увеличении имеет высокое качество отсутствуют следы травления и механической обработки. Однако в действительности качество ее хуже. При небольшом увеличении (рис. $3, \partial$, увеличение 340) видны дефекты, являющиеся следствием плохого удаления пузырьков газа с поверхности электрода.

Поведение алюминия изучалось при полировке его в электролите состава: 60% H_3PO_4 , 10% H_2SO_4 , 5% CrO_3 , 25% H_2O , при 50° и анодном потенциале 8 ϵ . Травление проводилось в 10%-ном растворе углекислого натрия при потенциале 1 ϵ в тече-

нии 3 мин.

Выводы

1. Исследован характер подавления травления при электрохимичес-

кой полировке для различных металлов.

2. Показано, что во всех изученных случаях электрополировка приводит к значительному подавлению следов травления. В случае меди и нержавеющей стали получены поверхности высокой однородности. В остальных случаях после электрополировки поверхность при большом увеличении имела следы травления.

Поступила 20.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Кричмар, В. П. Галушко, Ж. физ. химии, 30, 577, 1956. 2. К. П. Баташев, Тр. совещ по электрохимии, Изд-во АН СССР, М., 1953, 414.

A STUDY OF THE INHIBITION OF ETCHING IN THE ELECTROCHEMICAL POLISHING OF METALS

S. I. Krichmar (Dneprodzerzhinsk)

Summary

The effect of electrochemical polishing on the smoothening of microprofile roughness appearing after etching has been investigated. It has been shown that in all cases studied electropolishing leads to considerable inhibition of etching. In the case of copperand stainless steel highly homogeneous surfaces are obtained, in the other cases investigated (polishing of carbon steel, $\alpha+\beta$ brass, aluminum) the surface still showed sings of etching under high magnification (100–1350 ×).

к теории электропереноса

Д. К. Белащенко и А. А. Жуховицкий

Явление электропереноса, т. е. переноса компонентов сплава в электрическом поле, представляет значительный интерес, так как оно непосредственно связано с состоянием электронных оболочек ионов в металлах. Знание зарядов ионов в сплавах позволяет судить о влиянии различных добавок на теоретическую прочность металла и его диффузионные свойства. Изучение зависимости зарядов ионов от состава сплавов представляет, кроме того, большой интерес для теории металлического состояния. Исследования электропереноса проводились как на жидких, так и на твердых системах [1], в последнем случае— главным сбразом на твердых растворах внедрения. Однако нельзя сказать, что теоретическая сторона

явления электропереноса исследована в достаточной мере.

Трактовка Скаупи, предполагавшего, что существо явления связано с трением между ионами и движущимися электронами, а также попытка Креманна [2] ввести для электроперсноса аналогию ряда напряжений, потерпели неудачу, так как не привели к согласию с опытом. В дальнейшем вопрос был рассмотрен Шварцом [3] и Вагнером [4]. Ими были получены выражения для связи между числами переноса и коэффициентами диффузии в разбавленных двойных системах, которыми обычно пользуются в настоящее время для обработки результатов экспериментов по миграции атомов растворенного вещества в растворах. Однако общая концепция Шварца и Вагнера встречает серьезные возражения даже при ограничении области использования ее случаем разбавленных растворов. Рассмотрение вопроса с позиций классической термодинамики Дракиным [5] также встречает ряд возражений [6]. Кажется естественной попытка ре**тения** проблемы электропереноса с позиций термодинамики необратимых процессов, которая и была предпринята Барановским [7], однако и в этом случае лишь для разбавленных растворов. Мы проведем рассмотрение проблемы электропереноса в двойных системах, причем попутно обсудим влияние специфических черт, присущих металлическому состоянию.

Несмотря на то, что при диффузии в металлических системах кинетической единицей является отдельный пон, условие электронейтральности заставляет перемещаться и соответствующее количество электронов. При образовании контакта двух кусков металлов разного состава между ними возникает контактная разность потенциалов, а при наличии в куске металла градиента концентрации — возникает внутренций градиент электрического потенциала, который действует на ионы, ускоряя или замедляя их диффузию. Наличие такого градиента не сказывается на равновесных термодинамических свойствах, так как в целом компоненты перемещаются как нейтральные атомы (условие электронейтральности). Следует установить, сохраняется ли такое же положение, если

исследуются не равновесные, а кинетические свойства.

Рассмотрение вопроса для двухкомпонентного сплава проведем мето-

дами Онзагера и Томсона — Истмена.

Обозначим через I_1 поток ионов I-го сорта, через I_2 — поток монов II сорта, через I_3 — поток электронов; e_1 , e_2 и e_3 — соответственно заряды ионов I и II сорта и электрона, ϕ — электрический потенциал,

 μ_1, μ_2 и μ_3 — химические потенциалы ионов и электронов. Тогда можно уравнения движения записать так:

$$J_{1} = L_{11}X_{1} + L_{12}X_{2} + L_{13}X_{3},$$

$$J_{2} = L_{11}X_{1} + L_{12}X_{2} + L_{23}X_{3},$$

$$J_{3} = L_{31}X_{1} + L_{32}X_{2} + L_{33}X_{3},$$
(1)

причем силы X определяются уравнениями

$$X_1 = -\frac{d\mu_1}{dx} - e_1 \frac{d\Phi}{dx},$$

$$X_2 = -\frac{d\mu_2}{dx} - e_2 \frac{d\Phi}{dx},$$

$$X_3 = -\frac{d\mu_3}{dx} - e_3 \frac{d\Phi}{dx}.$$
(2)

Считаем температуру постоянной.

Для дальнейшего обозначим $\mu_8=e_3\xi$. При отсутствии тока в образце получится $\phi+\xi={\rm const.}$

Условие электронейтральности:

$$e_1J_1 + e_2J_1 + e_3J_3 = I, (3$$

где I — внешний ток. Подставляя (1) и (2) в (3), получим:

$$-l_1 \frac{d\mu_1}{dx} - l_2 \frac{d\mu_2}{dx} - (e_1 l_1 + e_2 l_2 + e_3 l_3) \frac{d\varphi}{dx} - e_3 l_3 \frac{d\xi}{dx} = I, \tag{4}$$

причем обозначено

$$l_1 = e_1 L_{11} + e_2 L_{21} + e_3 L_{31},$$

$$l_2 = e_1 L_{12} + e_2 L_{22} + e_3 L_{32},$$

$$l_3 = e_1 L_{13} + e_2 L_{23} + e_3 L_{33}.$$
(5)

Обозначим, кроме того, величину

$$e_1l_1 + e_2l_2 + e_3l_3 = \varkappa$$
 (электропроводность).

Определим подвижности и как

$$u_i = \left. \begin{array}{c} J_i \\ \hline c_i \end{array} \right|_{\substack{c={
m const} \\ T={
m const} \\ \frac{d\phi}{dx} = -1}},$$

где c — концентрация в $c M^{-3}$. Тогда получим

$$u_i = \frac{l_i}{c_i} \,. \tag{6}$$

Еще раз подчеркнем, что движущими силами при перемещении компонентов будем пока считать не градиент химического потенциала атомов, а сразу две причины: градиент химического потенциала иона и градиент электрического потенциала (уравнения (2)).

Теперь надо учесть взаимосвязь между потоками J_i ; она может быть выбрана по-разному. В данной работе рассмотрим для простоты случай, когда $J_1 + J_2 = 0$. Это условие было использовано Вагнером [4]; оно отвечает положению, когда идет диффузия в жидком сплаве с одинаковыми парциальными объемами компонентов или в твердом сплаве с одинаковыми парциальными коэффициентами диффузии. В этом случае, конечно, и $l_1 + l_2 = 0$ (из ур. (6)).

Для химических потенциалов атомов μ_1^{\bullet} и μ_2^{\bullet} имеем соотношения

$$\mu_{1}^{*} = \mu_{1} + z_{1}\mu_{3} = \mu_{1} - \frac{e_{1}}{e_{3}}\mu_{3} = \mu_{1} - e_{1}\xi,$$

$$\mu_{2}^{*} = \mu_{2} + z_{2}\mu_{3} = \mu_{1} - \frac{e_{3}}{e_{2}}\mu_{3} = \mu_{2} - e_{2}\xi,$$
(7)

где z₁ и z₂ — зарядности ионов. Подставляя уравнения (7) в уравнение Гиббса—Дюгема

$$c_1 \frac{d\mu_1^*}{dx} + c_2 \frac{d\mu_2^*}{dx} = 0,$$

получим

$$c_1 \frac{d\mu_1}{dx} + c_2 \frac{d\mu_2}{dx} = \frac{d\xi}{dx} (c_1 e_1 + c_2 e_2). \tag{8}$$

Подставляя уравнения (1) и (2) в соотношение $J_1 + J_2 = 0$ и используя принцип симметрии кинетических коэффициентов L_{ik} , уравнение $l_1 + l_2 = 0$ и уравнение (8), получим следующее выражение:

$$-\frac{d\mu_{1}}{dx}\left\{L_{11}-\frac{c_{1}}{c_{2}}L_{12}+L_{12}-\frac{c_{1}}{c_{2}}L_{22}\right\}+$$

$$+\frac{d\xi}{dx}\left\{-\frac{c_{1}e_{1}+c_{2}e_{2}}{c_{\parallel}}(L_{12}+L_{22})-e_{3}(L_{13}+L_{23})\right\}=0. \tag{9}$$

Докажем, что $L_{13} + L_{23} = 0$. В самом деле, [8]:

$$\frac{J_3}{J_1} \bigg|_{\substack{x_3=0,\,J_2=0,\\I=0}} \equiv \frac{\text{поток электронов}}{\text{поток ионов I сорта}} \bigg|_{\substack{\text{бесконечно}\\\text{медленно}}} = \frac{L_{22}L_{31}-L_{21}L_{32}}{L_{11}L_{22}-L_{12}L_{21}} = -\frac{e_1}{e_3}.$$

$$\frac{J_3}{J_2} \bigg|_{\substack{x_3=0,\,J_2=0,\\L=0}} \equiv \frac{\text{поток электронов}}{\text{поток ионов II сорта}} \bigg|_{\substack{\text{бесконечно}\\\text{медленно}}} = \frac{L_{11}L_{32}-L_{12}L_{31}}{L_{11}L_{22}-L_{12}L_{21}} = -\frac{e_2}{e_3}.$$

Отсюда

$$\frac{L_{22}L_{31}-L_{21}L_{32}}{L_{11}L_{32}-L_{12}L_{31}}=\frac{e_1}{e_2}.$$

Следовательно,

$$L_{13} (e_2L_{22} + e_1L_{12}) = L_{23} (e_1L_{11} + e_2L_{21}),$$

197.73 VI

$$L_{13} (l_2 - e_3 L_{23}) = L_{23} (l_1 - e_3 L_{13}).$$

Раскрывая скобки и вспоминая, что $l_1 = -l_2$, получим $L_{13} + L_{23} = 0$. (10)

Условие $l_1 + l_2 = 0$ при помощи формул (5) и (10) приводится к виду $l_1 + l_2 = 0 = e_1 L_{11} + e_2 L_{22} + (e_1 + e_2) L_{12}$. (11)

Комбинируя уравнения (9), (10), (11) и (7), получим

$$(L_{12} + L_{22}) \frac{d\mu_1^*}{dx} = 0. {(12)}$$

Отсюда, а также из (11) сразу получим

$$L_{11} = -L_{12} = L_{22}. (13)$$

Если теперь выписать выражение для потока J_1 (уравнения (1) и (2)), подставить в него величину $d\phi/dx$ из уравнения (4) и использовать соотношения (8), (13) и условие $l_1 + l_2 = 0$, то получим:

$$J_{1} = -L_{11} \left(1 + \frac{c_{1}}{c_{2}} \right) \frac{d\mu_{1}}{dx} - \left\{ -\frac{c_{1}e_{1} + c_{2}e_{2}}{c_{2}} L_{11} + e_{3}L_{13} \right\} \frac{d\xi}{dx} + \frac{l_{1}^{2}}{\varkappa} \frac{d\mu_{1}}{dx} - \frac{l_{1}^{2}}{\varkappa} \left\{ \frac{c_{1}e_{1} + c_{2}e_{2}}{c_{2}} \frac{d\xi}{dx} - \frac{c_{1}}{c_{2}} \frac{d\mu_{1}}{dx} \right\} + \frac{l_{1}e_{3}l_{3}}{\varkappa} \frac{d\xi}{dx} + \frac{l_{1}}{\varkappa} I.$$
 (14)

Однако

$$\frac{l_1^2}{\varkappa} = \frac{l_1 e_1}{\varkappa} \frac{l_1}{e_1} \approx (10^{-4} \div 10^{-7}) \frac{l_1}{e_1} \approx (10^{-4} \div 10^{-7}) L_{11}$$

на основании экспериментальных данных по числам переноса ионов в металлических сплавах. Поэтому членами с l_1^2/\varkappa можно пренебречь по сравнению с L_{11} . Кроме того, с той же точностью $e_3 l_3 \approx \varkappa$. Учитывая это и преобразуя уравнение (14), получим основное уравнение электропереноса

$$\frac{l_1}{\varkappa} I - J_1 = L_{11} \left(1 + \frac{c_1}{c_2} \right) \frac{d\mu_1^*}{dx}, \tag{15}$$

или, если учесть, что $l_1 = c_1 u_1$ и $I/\kappa = E$, где E'— напряженность поля,

$$c_1 u_1 E - J_1 = L_{11} \left(1 + \frac{c_1}{c_2} \right) \frac{d\mu_1^*}{dx}.$$
 (15a)

Таким образом, в случае электропереноса градиенты химического потенциала ионов и электронов комбинируются таким образом, что диффузионный (или электродифрузионный) поток зависит в копечном счете лишь от градиента химического потенциала нейтральных атомов. Это обстоятельство подтверждает известную точку зрения о невозможности измерения скачка потенциала на границе фаз не только на основе равновесных, но и кинетических измерений.

Возьмем случай, когда E=0 (отсутствие внешнего тока). Тогда $J_1=-Ddc_1/dx$, и, учитывая (15а),

 $D = L_{11} \left(1 + \frac{c_1}{c_3} \right) \frac{d\mu_1}{dc_1}. \tag{16}$

Из (15а) и (16) получим окончательно:

$$J_1 = c_1 u_1 E - D \frac{dc_1}{dx}. {16a}$$

Следовательно, коррептиция между дифрузионным потоком и потоком электропереноса отсутствует.

Пусть при пропускании тока чэрез двойной металлический сплав установилось стационарное состояние. Тогда $J_1 = J_2 = 0$, и

$$c_1 u_1 E_1 = L_{11_0} \left(1 + \frac{c_1}{c_2}\right) \frac{d\mu_1^*}{dx}$$
 (17)

Величину L_{11} можно найги с хоро или приближением, если считать, что $L_{13} \ll L_{14}$ (квазинезависимость движения ионов и электронов). Тогда из (5) получим:

$$\begin{aligned} &l_{1} \cong L_{11} \left(e_{1} - e_{2} \right), \\ &L_{11} = \frac{l_{1}}{\epsilon_{11} - \epsilon_{2}} = \frac{u_{1}c_{1}}{\epsilon_{1} - \epsilon_{2}}. \end{aligned} \tag{18}$$

Если взаимодэйствия мяжду изнами и электронами существенно, то условие $L_{13} \ll L_{11}$ насправадания). Притому изведение компонентов будет определяться на только их зарядами. Взедем «эффективный заряд» e_t^* соотношением

$$u_i = \sum_{kT}^{D} e_i^* \frac{d \ln c_i}{d \ln a_i}. \tag{19}$$

Здесь множитель $d \ln c_i/d \ln a_i$ учитывает, как обычно, отклонения свойств раствора от идеальности. Подставляя (19) в (16a), получим

$$J_{1} = \frac{e_{1}D}{kT} e_{1}^{*} \frac{d \ln c_{1}}{d \ln a_{1}} E - D \frac{dc_{1}}{dx}.$$
 (20)

В стационарном состояний $J_1 = 0$, и

$$\frac{d\ln a_1}{dx} = \frac{e_1^* E}{kT}. (21)$$

Эффективные загяды компонентов e_1^* и e_2^* сгязаны с коэффициентами L_{13} и L_{23} . Из уравнений (19), (16), (5) и условия $l_1+l_2=0$ следует, что

$$L_{13} = -L_{23} = \frac{L_{11}}{e_3} \left[(e_1^{\bullet} - e_2^{\bullet}) - (e_1 - e_2) \right]. \tag{22}$$

Эффективные заряды связаны условием равенства нулю полной силы, действующей на образец

$$c_1 e_1^* + c_2 e_2^* = 0. (23)$$

В работе [7] получено выражение

$$\frac{\Delta \ln c_1}{\Delta \varpi} = \frac{E^*}{RT},\tag{24}$$

где ф -- электрический потенциал, а

$$E^* = \frac{v_1}{v_2} e_2 - e_1 + e'F,$$

где v_1 и v_2 — парциальные объемы компонентов, а e' — «число молей электронов, перемещающихся при переходе одного моля 1-го компонента при отсутствии электрического поля»; F — число Фарадея.

Уравнение (24) переходит в уравнение работы [5], если положить $v_1 = v_2$ и e' = 0. Поскольку в работе [7], как и в [5], пе проведен учет взаимодействия потоков ионов и электронов, результаты Б. Барановского в общем случае неправильны.

Если в металлическом образце имеется градиснт концентрации и идет процесс диффузии, то на концах образца дополнительно к обычной контактной разности потенциалов возникает диффузионная э. д. с. Из уравнения (4) получим, положив I=0,

$$\frac{d\phi}{dx} = -\frac{l_1}{\varkappa} \left(1 + \frac{c_1}{c_2} \right) \frac{d\mu_1^{\circ}}{dx} - \frac{l_1}{\varkappa} \left(e_1 - e_2 \right) \frac{d\xi}{dx} - \frac{e_3 l_2}{\varkappa} \frac{d\xi}{dx}. \tag{25}$$

Однако

$$\frac{e_3l_3}{\varkappa} = 1 - \frac{e_1l_1}{\varkappa} - \frac{e_2l_2}{\varkappa} = 1 - \frac{l_1}{\varkappa} (e_1 - e_2).$$

Поэтому

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{l_1}{\varkappa} \left(1 + \frac{c_1}{c_2} \right) \frac{d\mu_1^*}{dx} - \frac{d\xi}{dx} \,. \tag{26}$$

Подставляя сюда значение $l_{\mathbf{1}}=u_{\mathbf{1}}c_{\mathbf{1}}$, из уравнения (19) получим окончательно

$$\frac{d\Phi}{dx} = -\frac{d\xi}{dx} - e_1^* \frac{D}{\kappa} \frac{dc_1}{dx} \left(1 + \frac{c_1}{c_2}\right). \tag{27}$$

Второе слагаемое в правой части выгажает искомую диффузионную разность потенциалов, а первое — сбычную «внутреннюю» контактную разность потенциалов (т. е. контактную разность потенциалов при отсутствии зависимости от состава скачков на границах раздела металл—вакуум).

Оценки показывают, что величина диффузионной разности потенциалов при изменении состава вдоль жидкого сбразца от 100% одного до 100% другого компонента имеет порядок 10⁻⁶ — 10⁻⁷в. При наличии достаточной точности измерений она также может быть использована

для определения величины e^* .

Нетрудно получить стационарное распределение концентраций в электрическом поле методом Томсона. Рассмотрим два близких сечения с концентрациями c и c+dc и перенесем по направлению электрического поля

E один ион с зарядом e_1 и в обратном направлении ион с зарядом e_2 . Тогда

 $\sum \frac{d\mu_i}{dc_i} dc_j - TdS_{ii} = 0.$

Здесь dS_{π} — «энтропия переноса». Имеем $\frac{d\mu_1}{dc_1}dc_1 - \frac{d\mu_2}{dc_2}dc_2 - T \ dS_{\pi} = 0.$

$$\frac{d\mu_1}{dc_1}dc_1 - \frac{d\mu_2}{dc_2}dc_2 - T dS_{\pi} = 0.$$
 (29)

Переходя к химическим потенциалам атомов, получим

$$\left[\left(1+\frac{c_1}{c_2}\right)\frac{d\mu_1^*}{dc_1}+(e_1-e_2)\frac{d\xi}{dc_1}\right)dc_1=T\ dS_{\pi}.$$

Тепло переноса $TdS_{\rm II}$ состоит из двух частей. Во-первых, из-за изменения химического потенциала электронов вдоль образца будет совершена работа $(e_1 - e_2)d\xi$ на перевод электронного заряда $(e_1 - e_2)$ по полю. Вовторых, в процессе переноса ионов поле и электронный поток совершат работу $(e_1^* - e_2^*)$ Edx.

Следовательно,

$$\left[\left(1 + \frac{c_1}{c_2} \right) \frac{d\mu_1^*}{dx} + (e_1 - e_2) \frac{d\xi}{dc_1} \right] dc_1 = (e_1 - e_2) d\xi + (e_1^* - e_2^*) E dx. \tag{30}$$

$$E = \frac{1 + \frac{c_1}{c_2}}{e_1^* - e_2^*} \frac{d\mu_1^*}{dx}.$$
 (31)

Подставляя соотношение (23) в (31), получим уравнение (21), выведен-

ное ранее методом Онзагера.

Результаты, полученные для многокомпонентных систем и для неравных парциальных объемов компонентов, будут опубликованы в следующем сообщении.

Выводы

1. Методами Онзагера и Томсона рассмотрены процессы электропере-

носа в двухкомпонентных металлических системах.

Получены выражения, описывающие прямой и обратный эффекты установление стационарного распределения концентраций при прохождении через образец тока и возникновение специфической разности потенциалов при диффузии в образце с неоднородным составом.

3. Показано, что прямой и обратный эффекты электропереноса определяются не только зарядами ионов компонентов, но и их взаимодейст-

вием с током электронов проводимости.

Московский институт стали

Поступила 25.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Зайт, Диффузия в металлах, Изд. иностр. лит., М., 1958.
2. R. К. К ге m a n n, R. Müller, Elektromotorische Kräfte, Elektrolyse und Polarisation, 2 Teil, Leipzig, 1931.
3. К. Е. Sch warz, Z. phys. Chem., 164 A, 223, 1933.
4. С. Wagner, Z. phys. Chem., 15 B, 347, 1932; 164A, 231, 1933.
5. С. И. Дракии, Ж. физ. химии, 27, 1586, 1953.
6. Б. Барановский, Ж. физ. химии, 27, 1676, 1953.
7. В. Вагапоvski, Roczn. Chem., 29, 129, 1955.
8. К. Денбиг, Термодинамика стационарных необратимых процессов, Изд. иностр. лит., М., 1954.

CONTRIBUTION TO ELECTRICAL TRANSPORT THEORY

D. K. Belashchenko, A. A. Zhukhovitskii (Moscow)

Summary

Employing Onsager and Thomson's methods, electrical transport in two-component metallic systems has been investigated. Equations have been derived describing the straightforward and reverse effects; namely, establishment of a steady-state distribution of concentrations on passage of current through a specimen and the development of a potential difference during diffusion in a sample of non-uniform composition.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ОДНОАТОМНЫХ И ДВУХАТОМНЫХ ГАЗОВ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

П. МЕТОД РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ДВУХАТОМНЫХ ГАЗОВ В ИДЕАЛЬНОМ СОСТОЯНИИ*

Л. В. Гурвич и В. С. Юнгман

Подавляющее большинство известных в настоящее время таблиц термодинамических функций двухатомных газов рассчитаны для температур до 5000—6000° К (см., например [1—5]). Приближенные методы, применявшиеся для расчетов этих таблиц, становятся ненадежными или совсем непригодными при более высоких температурах, а в ряде случаев — уже при температурах порядка 2000—3000° К. В связи с этим в последние годы были проведены новые исследования методов расчета термодинамических функций идеальных двухатомных газов. Эти исследования в основном сводятся к трем направлениям: а) улучшение существующих приближенных методов расчета, основанных на квантовомеханическом выражении для суммы по состояниям; б) использование классического выражения для суммы по состояниям и в) непосредственное суммирование по квантованным уровням энергии.

Термодинамические функции двухатомного идеального газа определяются следующими уравнениями для приведенного термодинамического потен-

циала и энтропии:

$$\Phi_T^* = 4,57584 \lg Q_{BH} + \Phi_{moor}^*; \tag{1}$$

$$S_T^{\circ} = 4,57584 \lg Q_{\rm BH} + 1,98726 \frac{T}{Q_{\rm BH}} \frac{dQ_{\rm BH}}{dT} + S_{\rm HOCF}^{\circ}. \tag{2}$$

Формулы для расчета $\Phi_{\text{пост}}^{\bullet}$ и $S_{\text{пост}}^{\circ}$ в этих уравнениях приводятся в [6] (уравнения (7)), а сумма по внутримолекулярным состояниям $Q_{\text{вн}}$ может быть представлена в виде

$$Q_{\rm BH} = \sum_{\rm f} e^{-v_{00}^{(i)} hc/kT} \sum_{v=0}^{v_{\rm MARC}} e^{-G_0^{(i)}(v)hc/kT} \sum_{J=0}^{J_{\rm MARC}} (2J+1) e^{-F_v^{(i)}(J)hc/kT} =$$

$$= \sum_{\rm f} e^{-v_{00}^{(i)} hc/kT} Q_{\rm KOJL, BP}^{(i)}, \qquad (3)$$

где $\mathbf{v}_{00}^{(i)}$ — энергия возбуждения i-го электронного состояния, $G_0^{(i)}(v)$ — энергия возбуждения v-го колебательного состояния относительно уровня с v=0 того же электронного состояния, $F_v^{(i)}(J)$ — энергия возбуждения J-го вращательного состояния, $v_{\mathrm{макс}}$ и $J_{\mathrm{макс}}$ — максимальные значения колебательных и вращательных квантовых чисел в данном электронном состоянии и $Q_{\mathrm{нол. вр}}^{(i)}$ — сумма по колебательным и вращательным уровням i-го электронного состояния.

В отличие от энергии возбуждения электронных состояний энергию возбуждения колебательных и вращательных состояний ввиду их большого

^{*} Работа доложена В. С. Юнгманом на копференции молодых научных работников Ип-та горючих ископаемых АН СССР 24 октября 1957 г

числа, как правило, не задают дискретными значениями, а представляют в виде степенных функций колебательных и вращательных квантовых чи-

сел (см. [8]).

Поскольку энергии возбуждения колебательных и вращательных уровней основного электронного состояния относительно малы, уже в расчетах термодинамических функций газов для невысоких температур (порядка $1000-1500^{\circ}$ К) приходится учитывать очень большое число членов в суммах (3). В связи с этим важно было найти методы, дающие возможность устранить необходимость непосредственного суммирования по v и J в (3) и тем самым избежать громоздкой вычислительной работы.

Успех в этом направлении был достигнут заменой суммирования по J интегрированием по формуле Эйлера — Маклорена с последующим разложением части экспоненциального выражения в ряд по степеням Т. Это было сделано в работах [8—12]. В дальнейшем были разработаны методы, освобождающие не только от суммирования по J, но и по v. Так были разработаны известные методы Гордона и Барнес [12], Касселя [10], а также широко распространенный в зарубежной литературе метод Майера и Гепперт-Майер [13], являющийся упрощенным вагиантом метода Касселя. Все это позволило добиться еще большей экономии времени по сравнению с расчетами непосредственным суммированием. Вместе с тем, упрощения и приближения, допущенные при выводе соответствующих формул, должны были отразиться на точности результатов расчетов. Tак, при замене суммирования по J интегрированием во всех упомянутых работах было принято, что $J_{\text{макс}} \to \infty$. Поскольку в действительности молекула имеет конечное число вращательных уровней, это допущение должно приводить к ошибкам, в особенности при высоких температурах. То же самое относится к суммированию по v в методе Касселя и, следовательно, в методе Майера и Гепперт-Майер. Разложение экспоненциальных выражений в суммах (2) в ряды по степеням Т, обязательное во всех приближенных методах, также является источником возможных погрешностей из-за расхождения рядов при высоких температурах.

Однако в тех случаях, когда молекулы имеют большие энергии диссоциации (5 96 и выше) и частоты колебания порядка 1000—2000 см⁻¹, эти упрощения не вносят заметных ошибок в расчеты при температурах до 3000—5000° К, и при помощи приближенных методов были вычислены термодинамические функции большого числа двухатомных газов для тем-

ператур вплоть до 6000° К.

У то ч н е н и е п р и б л и ж е н н ы х м е т о д о в р а с ч е т а. Некоторые авторы пытались уточнить приближенные методы расчета, учитывая конечность верхних пределов в суммах по v и J в выражении (3), применяя более точные формулы для G_0 (v) и т. д. В частности, Б. И. Броунштейн [14, 15], используя табличный метод Гордона — Барнес [12], вывел формулы для расчета поправок, связанных с учетом верхнего предела значений J, а также предложил общий способ оценки погрешностей этого метода, в том числе из-за использования приближенного двухчленного выражения для колебательной энергии молекулы. Однако этот путь, очевидно, не является удовлетворительным для расчетов при высоких температурах, не говоря уже о том, что он приводит к значительному усложнению метода Гордона и Барнес и требует дополнительных громоздких вычислений.

Более надежный способ расчета использовали Е. В. Ступоченко, И. П. Стаханов, Е. В. Самуйлов, А. С. Плешанов и И. Б. Рождественский [16] при вычислении термодинамических свойств компонентов воздуха (O_2 , N_2 , NO, O_2^+ , N_2^+ и NO^+) в интервале температур $1000-12000^\circ$ К. Эти авторы выполнили расчеты непосредственным суммированием по электронным и колебательным состояниям, а в сумме по вращательным состояниям, учтя $J_{\text{макс}}$, заменили суммирование интегрированием, представив соответствующую сумму в виде ряда по степеням T до T^5 включительно. Такой

прием аналогичен предложенному ранее Джонстоном и Дэвисом [17] для расчета функций N_2 и CO до 5000° К. Однако при более высоких температурах, как показал Б. И. Броунштейн [18], ряд по степеням T становится расходящимся, особенно при пренебрежении вращательными постоянными, начиная с H_v и дальше, как это было сделано авторами [16].

Сравнительно недавно Бекетт и Хаар [19] выполнили расчет термодинамических функций тех же газов, которые рассматривались в работе [17], до 25 000° К. Для того чтобы избежать трудностей, связанных с расхождением рядов в приближенных методах расчета, Бекетт и Хаар [19] использовали метод, принципиально отличающийся от традиционных методов, оперирующих с квантовомеханической суммой по состояниям. В этом методе молекулы рассматриваются как группы, состоящие из атомов, связанных силами взаимодействия (см. [20]). Классическое выражение для суммы по состояниям ([13], уравнение (6.12)), являющееся хорошим приближением при высоких температурах, преобразуется в уравнение, связанное с вириальными коэффициентами. После этого при помощи групповых интегралов находятся искомые значения $Q_{\text{нол. вр.}}^{(i)}$. Полученные таким образом значения термодинамических функций имеют сравнительно невысокую точность, обусловленную неучетом высших вращательных постоянных и постоянных ангармоничности, и неопределенностью, вносимой отсутствием точной потенциальной функции двухатомных молекул, а также весьма приближенным учетом возбужденных электронных состоя-

Метод непосредственного суммирования. На основании изложенного можно предполагать, что уточнение приближенных методов расчета путем введения различных поправок или испольвование классического выражения для суммы по состояниям не позволяет получить достаточно надежных значений термодинамических функций при высоких температурах. В связи с этим очевидно, что при использовании электронных машин более целесообразно применять метод непосредственного суммирования по уровням колебательной и вращательной энергии, так как этот метод позволяет полностью освободиться от упрощений, неизбежных при преобразовании выражения (2) в приближенных методах, и сводится только к определению верхних пределов при суммировании по v и J, а также уточнению уравнений для колебательной энергии молекулы. Последнее необходимо потому, что при анализе спектров молекул постоянные определяются из переходов между ограниченным числом состояний, в основном при малых v и J. При этом спектроскопистов, как правило, не интересует вопрос о том, как описывают полученные ими постоянные энергии высоких уровней, в том числе колебательных уровней вблизи диссоциационного предела. Втоже время во всех опубликованных габотах термодинамические функции вычислялись по постоянным, найденным именно таким образом, без анализа их пригодности для описания верхних колебательных уровней. Поскольку при высоких температурах вклад таких уровней в значения термодинамических функций значителен, для повышения точности расчетов необходимо уточнить уравнения для энергии колебательных уровней так, чтобы эти уравнения давали правильные значения энергии возбуждения всех уровней вплоть до $v_{\text{макс}}$ и приводили бы к схождению колебательных уровней вблизи диссоциационного предела.

а) Аппроксимация энергии высоких колебательных уровней тельных уровней. Энергии высоких колебательных уровней могут быть аппроксимированы с достаточной точностью, если при вычислении колебательных постоянных, кроме экспериментальных данных, использовать два дополнительных условия [21]:

$$G_0(v_{\text{Marc}}) = D_0; \quad \left[\frac{d \left[G_0(v)\right]}{dv}\right]_{v=v_{\text{Marc}}} = 0,$$
 (4)

что эквивалентно (с точностью до величины последнего колебательного кванта) требованию о схождении колебательных уровней молекулы вблизи ее энергии диссоциации D_0 , которая определяется независимым путем. Решение системы получающихся уравнений может быть выполнено методом наименьших квадратов с использованием последовательного приближения для оценки величины $v_{\rm Makc}$. Очевидно, в рассматриваемом случае степень уравнений для $G_0(v)$ будет определяться только необходимой точностью описания экспериментальных данных.

В некоторых случаях вместо определения всех постоянных можно ограничиться добавлением к известному уравнению для $G_0(v)$ степени n одногодвух членов, пропорциональных более высоким степеням v так, чтобы, не ухудшая согласия с экспериментальными данными, удовлетворить

условиям (4).

При расчете непосредственным суммированием можно также использовать не одно, а два или несколько уравнений для различных интервалов v, обеспечивая монотонность во всем интервале изменения квантового числа v введением условия равенства величин $G_0(v)$ в окрестности v=k, где колебательное квантовое число, соответствующее стыку двух уравнений, или же условием равенства производных $G_0(v)$ в точке k, как это было предложено E. И. Броунштейном [22].

б). Вычисление $J_{\text{мажс}}$. Исследование зависимости вращательных уровней от вращательного квантового числа J не позволяет предположить, что они сходятся к какому-либо предслу. Иногда принимают [14], что

$$G_0(v) + F_v(J) \leqslant D_0, \tag{5}$$

и на основании этого вычисляют значение $J_{\rm макс}$. Однако приведенное соотношение является (по крайней мере) неточным, так как молекулы имеют уровни вращательной энергии, расположенные выше диссоциационного предела. Поскольку ни для одной молекулы, за исключением, быть может, основного состояния HgH и возбужденного состояния LiH, не удалось из-за экспериментальных трудностей наблюдать все возможные уровни вращательной энергии, необходимо выработать метод, позволяющий производить оценку значений $J_{\rm макс}$. Это может быть сделано на основании анализа потенциальных кривых двухатомных молекул [21].

Традиционная форма потенциальной кривой невращающейся молекулы имеет один минимум при равновесном межъядерном расстоянии, и при увеличении последнего кривая плавно достигает величины энергии диссоциации. Такая кривая может быть описана с большей или меньшей точностью любой из многочисленных предложенных потенциальных функций. В случае вращающейся молекулы ее потенциальная энергия увеличивается за счет кинетической энергии вращения, которая в первом приближении пропорциональна J(J+1). Используя потенцальную функцию Морзе и уравнение для энергии вращательных уровней $F_v(J)$, получаем так называемую эффективную потенциальную функцию

$$V'(r) = D\left(1 - e^{-\frac{r - r_e}{r_e} \cdot \frac{\omega_e}{V_{B_e D}}}\right)^2 + \frac{r^2 B_e J(J+1)}{r_e^2} - \frac{r^6 D_e J^2 (J+1)^2}{r_e^6}, \quad (6)$$

где D, r_e , ω_e , B_e и D_e — равновесные значения соответствующих постоянных.

Этой функции для $J \neq 0$ соответствуют потенциальные кривые, лежащие выше кривой для невращающейся молекулы (см. [7], стр. 307). Кроме минимума, эти кривые имеют максимум, расположенный выше диссоциационного предела, причем расстояние по оси ординат между минимумом и максимумом, т. е. величина потенциального барьера, характеривует устойчивость молекулы в данном состоянии. При увеличении J ве

личина потенциального барьера уменьшается, и при некотором значении $J=J_n$ минимум и максимум сливаются друг с другом и молекула оказывается нестабильной. Очевидно, даже для v=0 значение $J_{\rm макс}$ должно быть меньше J_n , поскольку известно, что молекула обладает нулевой энергией, равной

 $G_e(0) = \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e + \frac{1}{8} \omega_e y_e.$

Это значит, что каждому значению колебательного квантового числа v должно соответствовать свое значение $J_{\rm макс}$, при котором величина потенциального барьера должна быть по меньшей мере равна величине G_e (v). Для того чтобы вычислить потенциальный барьер, необходимо найти величины $R=r/r_e$ в экстремальных точках и подставить эти величины в уравнение (6). Значения $R_{\rm макс}$ и $R_{\rm мин}$ могут быть найдены из условия dV' (r) / dr=0. В результате получается уравнение

$$R^{3}e^{-a(R-1)}\left[1-e^{-a(R-1)}\right] = bJ_{\downarrow}(J+1) + \frac{d}{R^{4}}J^{2}(J+1)^{2},\tag{7}$$

где

$$a = \frac{\omega_e}{\sqrt{B_e \, \mathrm{D}}} \; ; \quad b = \frac{2B_e}{\sqrt{\omega_e}} \, \sqrt{\frac{B_e}{\mathrm{D}}} \; ; \quad d = \frac{4D_e}{\omega_e} \, \sqrt{\frac{B_e}{\mathrm{D}}} \; . \label{eq:absolute}$$

Решение этого уравнения, довольно громоздкое при помощи обычных методов (например, графически), можно выполнить на электронной счетной машине.

После этого, построив график зависимости величины $\Delta V'(R) = = V'(R_{\text{манс}}) - V'(R_{\text{мин}})$ от J и от-

 $=V'(R_{\text{манс}}) - V'(R_{\text{мин}})$ от J и отложив по оси $\Delta V'(R)$ значения $G_e(v)$, легко определяют значения $J_{\text{манс}}$, соответствующие каждому значению колебательного квантового числа v^* .

В табл. 1 на примере $X^2\Sigma$ -состояния HgH [23], $B^1\Pi$ -состояния LiH [24] и $B^3\Sigma_u^+$ -состояния O_2 [25], для которых наблюдались вращательные уровни, расположенные выше диссоциационных пределов соответствующих состояний, дано сравнение величины $J_{\text{макс}}$. В этой таблице значения $J_{\text{набл}}$ соответствуют последним линиям, наблюдавшимся в спектрах этих

Таблица 1 Сравнение вычисленных $J_{\text{мако}}$ с экспериментальными данными

Pana	римонтиния даннали							
	$HgH(X^2\Sigma),$ $v=0$	LIH $(B^4\Pi)$, $v=0$	$0_{2} (B^{z} \Sigma_{u}^{\sharp}),$ $v = 11$					
J_{Marc} $J_{\mathrm{Ha}\delta\mu}$ J_{D}	30 30 20 50	8 8 8 12	11 15 9					

молекул. Для сравнения приведены также значения J_D , при которых вращательная энергия молекулы равна энергии диссоциации, и J_n , при которых кривая потенциальной энергии лишается минимума. Можно предполагать, что полное совпадение вычисленных и экспериментальных значений для HgH и LiH является случайным и в действительности у этих молекул могут существовать еще один-два уровня, как это имеет место в случае O_2 . Однако и в последнем случае расчет дает ошибку только на два уровня, так как у молекулы O_2 квантовое число J может принимать только нечетные значения.

Необходимо подчеркнуть, что при вычислении $J_{\rm макс}$ применение именно функции Морзе не может внести никакой неопределенности в точность расчетов термодинамических функций, поскольку ошибка порядка нескольких единиц в значении $\hat{J}_{\rm макс}$ не имеет в данном случае существенного значения. В частности, уже после окончания настоящей работы нам

^{*} Ступоченко и соавторы [16] предложили аналогичный метод для графического расчета $J_{\rm make}$, однако в выражении для V'(r) они не учитывали поправку на центробежное растяжение.

стало известно, что Бауман [26—27] использовал для расчета значений $O_{\text{кол. вр}}$ для гидроксила до 10000° К способ, аналогичный описанному здесь, причем при вычислении $J_{\mathtt{marc}}$ была применена потенциальная функция Гульберта — Гиртфельдера, а не Морзе.

Обсуждение результатов

Рассмотренные выше методы аппроксимации энергии высоких колебательных уровней, а также оценки величин $v_{
m make}$ и $J_{
m make}$ позволяют вычислять суммы по колебательным и вращательным состояниям с точностью,

Таблица 12 Сравнение величин S° для N2, вычисленных непосредственным суммированием, с расчетами по другим методам и данным других авторов (кал/моль град)

T, °K	S _T °a	$\left \begin{array}{c} s_T^{\circ 6} \end{array} \right $	Δ	$S_T^{\circ _{\mathcal{B}}}$	Δ	S _T [30]	Δ	S_T° [31]	Δ	S* [19]	Δ
1000 3000 5000 6000 10000 12000 15000 20000	54,510 63,766 68,345 70,005 74,854 76,806 79,501 83,321	54,481 63,664 68,167 69,787 74,338 75,965 77,959 80,529	0,102 0,178 0,218 0,516 0,841 1,542	54,500 63,756 68,332 69,993 74,791 76,621 79,155 83,308	0,010 0,013 0,012 0,063 0,185 0,346	68,31 69,98 74,82 76,82 79,81	0,03 $0,03$ $-0,01$ $-0,31$		-0,011 -0,012 -0,002 -0,025	54,51 63,75 68,34 74,92 79,89 84,40	0,00 0,02 0,01 -0,07 -0,38 -1,09

зависящей практически только от точности определения исходных постоянных. Принципиально эти методы могут быть применены для всех рассматриваемых электронных состояний молекулы. Однако практически можно ограничиться применением метода непосредственного суммирования только для таких состояний, у которых $v_{co}^{(i)} hc/kT \leqslant 4$. Вклад более высоких состояний может быть получен при помощи приближенных формул, выведенных ранее [28].

Изложенный метод был применен для вычисления термодинамических функций H_2 , O_2 , O_2^+ , OH, OH^+ , N_2 , N_2^+ , NO, NO^+ , CO, CO^- , Li_2 в идеальном газовом состоянии в интервале температур от 293,15 до 20000° К (Li₂ до 6000° K). Результаты этих расчетов будут опубликованы отдельно. В табл. 2 и 3 сравниваются вычисленные нами значения энтропии

Таблипа Сравнение величин $S_{_{\mathrm{T}}}^{\circ}$ для ОН, вычисленных непосредственным суммированием, с расчетами по другим методам и данным других авторов (кал/моль-град)

T, °K	$s_T^{\circ a}$	s_T°	Δ	$s_T^{\bullet_{e}}$	Δ	S _T [29]	Δ
1000 3000 5000 6000 10000 12000 15000 20000	52,495 61,381 66,045 67,749 72,232 73,630 75,186 76,993	52,458 61,115 65,531 67,133 71,660 73,283 75,273 77,841	0,037 0,266 0,514 0,616 0,572 0,347 -0,087 -0,848	52,492 61,376 66,050 67,743 72,483 74,119 76,154 79,054	0,003 0,005 -0,005 0,006 -0,251 -0,489 -0,968 -2,061	52,491 61,353 65,957	0,004 0,028 0,088 — — — —

вычислено непосредственным суммированием.
 вычислено в приближений «гармоначеский осциллятор — жесткий ротатор».
 вычислено по методу Гордона и Бариес.

а Вычислено непосредственным суммированием.
 вычислено в приближении «тармонический осциллятор — жесткий ротатор».
 вычислено по методу Гордова и Барнес.

N 2 и ОН для ряда температур с расчетами по другим методам и данным других авторов. Сравнение показывает, что расчет по наиболее простому методу для модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор приводит, особенно в случае N₂, к большим расхождениям, начиная с 3000° К. Расчет по методу Гордона и Барнес (с поправкой Броунштейна [14]) дает удовлетворительные результаты только до 6000° K, а при более высоких температурах приводит к существенным расхождениям с методом непосредственного суммирования, намного превышающим погрешность расчетов последним методом.

Из имеющихся в литературе расчетов термодинамических функций ОН в табл. 3 приведены данные расчета Хаара и Фридмана [29] до 5000°К. Расхождения этих данных с вычисленными нами увеличиваются с температурой, что обусловлено применением в работе [29] метода Майера и

Гепперт-Майер.

Для № известно несколько расчетов термодинамических функций до 20000° К. Дюринг [30] вычислил функции N₂ до 20000° К по методу Касселя. До 15000° К результаты этого расчета неплохо согласуются с нашими данными. Однако при более высоких температурах погрешность расчета Пюринга быстро увеличивается. Следует отметить, что удовлетворительное согласие величин, вычисленных приближенным методом, с расчетом непосредственным суммированием до 15000° К является нетипичным п объясняется в данном случае высокой энергией диссоциации и большой частотой колебаний молекулы азота.

Фиккет и Кован [31] вычислили термодинамические функции ряда газов, в том числе N₂, до 12000° К. Авторы [31] выполнили расчет по методу Майера и Гепперт-Майер и, сравнив свои результаты до 5000° К с величинами, рекомендованными [2], экстраполировали значения полученных разностей вплоть до 12000° К. Такой метод при высоких температурах

дает только приближенные значения.

В табл. 2 приведены также результаты расчета Бекетта и Хаара [19] (см. выше). Большие расхождения результатов нашего расчета и расчета [19] при высоких температурах подтверждают вывод о недостаточной точности при этих температурах метода, использованного Бекеттом и Хааром.

В заключение авторы выражают свою признательность Н. П. Ртище-

вой за помощь при подготовке данных для сравнения расчетов.

Выводы

1. Проведен анализ приментирсти различных методов для вычисления термодинамических функций двухатомных идеальных газов при высо-

ких температурах.

2. Показано, что при использовании быстродействующих электронных счетных машин таблицы термодинамических функций двухатомных газов при высоких температурах целесообразно вычислять методом непосредственного суммирования.

3. Предложэны мэгэды аппроксимации энергии высоких колебатель-

ных уровней и определения значений $v_{\rm макс}$ и $J_{\rm макс}$.

4. На примере N₂ и ОН рассмотрены результаты применения различных методов для расчэта тэрмэдинамичэских функций газов при высоких температурах.

Ипститут горючих ископаемых

Поступила 2 4.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА:

 V. N. Huff, S. Gordon, V. E. Morrell, General method and thermo-dynamic tables for computation of equilibrium composition and temperature of chemical reactions, Ohio, 1950.

2. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine,

J. Jaffe, Selected values of chemical thermodynamic properties, Nat. Bur.

J. Jalle, Selected values of chemical thermodynamic properties, Nat. Bur. Standards Circ., 500, III-d Series, Washington, 1952.

3. F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Brown, G. S. Pimentel, Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds, Amer. Petrol. Inst. Quart., 1953.

4. H. Zeise, Thermodynamik, B. III/I, Leipzig, 1954.

5. J. Hilsenrath, C. Beckett, W. Benedict, L. Fano, H. Hoge, J. Masi, R. Nuttall, Y. Touloukian, H. Wooley, Tables of thermal properties of gases, Nat. Bur. Standards Circ., 564, 1955.

6. J. B. Гурвич, B. А. Квянвидае, Ж. физ. химин, 35, 1672, 1961.

öf thermal properties of gases, Nat. Bur. Standards Circ., 564, 1955.
6. Л. В. Гурвич, В. А. Квливидзе, Ж.физ. химии, 35, 1672, 1961.
7. Г. Г. Герцберг, Спектры и строение двухатомных молекул, М., 1949.
8. W. F. Giauque, R. Overstreet, J. Amer. Chem. Soc., 54, 1731, 1932.
9. Н. W. Woolley, J. Chem. Phys., 9, 470, 1941.
40. L. Kassel, Chem. Rev., 18, 277, 1936.
11. М. Н. Годнев, Канд. двс., Физ.-хим. ин-т им. Карпова, 1937.
12. А. R. Gordon, С. Вагнез, J. Chem. Phys., 1, 297, 1933.
13. Дж. Майер, М. Гепперт-Майер, Статистическая механика, М., 1952.
14. Б. И. Броунштейн, Ж.физ. химии, 31, 1666, 1957.
15. Б. И. Броунштейн, Ж.физ. химии, 31, 1774, 1957.
16. Е. В. Ступоченко, И. П. Стаханов, Е. В. Самуйлов, А. С. Плешанов, И. Б. Рождественский, Сб. работ «Физическая газодинамика», М., 1959, 3.
17. II. L. Johnston, C. O. Davis, J. Amer. Chem. Soc., 56, 271, 1934.

Пле на нов, И. 1959, 3.

17. II. L. Johnston, C. O. Davis, J. Amer. Chem. Soc., 56, 271, 1934.

18. Б. И. Броупштейн, Ж. физ. химий, 35, 1558, 1961.

19. С. W. Bockett, L. Haar, Proc. Conf. thermodynamic and transport properties of fluids, London, 1957, p. 27.

20. Н. W. Woolley, J. Res. Nat. Bur. Standards, 61, 469, 1958.

21. Л. В. Гурвич, В. С. Юнгман, Е. А. Прозоровский, Б. А. Воробьев, Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, 12, 1960, 196.

22. Б. И. Броунштейн, Г. Н. Юрков, Тр. Гос. ин-та прикл. химий, вын. 46, 29, 1960.

23. Е. И ulthen, Z. Phys., 32, 32, 1925.

24. R. Velasco, Canad. J. Phys., 35, 1204, 1957.

25. G. Herzberg, Canad. J. Phys., 30, 185, 1952.

26. G. Baumann, Z. phys. Chem., 14, 113, 1958.

27. G. Baumann, Z. phys. Chem., 14, 113, 1958.

28. Л. В. Гурвич, В. В. Коробов, Ж. физ. химий, 30, 2794, 1956.

29. L. Haar, A. S. Fridman, J. Chem. Phys., 23, 869, 1955.

30. W. Doring, Z. Elektrochem., 53, 166, 1949.

31. W. Fickett, R. D. Cowan, 23, 1349, 1955.

THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF MONO-AND DIATOMIC GASES OVER A BROAD RANGE OF TEMPERATURES

H. METHOD FOR CALCULATING THE THERMODYNAMICAL FUNCTIONS OF DIATOMIC GASES IN THE IDEAL STATE

L. V. Gurvich and V. S. Yungman (Moscow).

Summary

It has been shown that existing approximate methods for calculating the thermodynamic functions of diatomic gases at temperatures above 5000-6000° K are unsatisfactory and the calculation for such temperatures should be carried out by direct summation with respect to the energy levels of the molecules, employing rapid electronic calculating machines. Methods of approximating vibrational energy levels and of calculating maximum values for vibrational and rotational quantum numbers have been proposed.

поверхностная электропроводность свинцовых стекол

А. Я. Кузнецов

Во влажной атмосфере поверхностная электропроводность большинства стекол монотонно возрастает в течение длительного периода. Иные закономерности были обнаружены у стекол системы Na₂O — PbO — SiO₂: поверхностная проводимость их после некоторого начального увеличения начинает заметно падать [1]. Представляло интерес установить, сохраняется ли подобный характер изменения проводимости у промышленных стекол, в состав которых входят окислы свинца.

Экспериментальная часть

Объектом исследования были выбраны промышленные стекла (Ф2, ТФ3, ЗС-4, нонекс), содержащие различные количества свинца, и лабора-

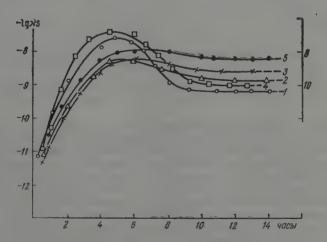


Рис. 1. Зависимость κ_s — время при 20° и 90%-пой влажности стекол: 1 — PbO · -2SiO2; 2— Ф2; 3 — ТФ3; 4— ЗС-4; 5 — нонекс

торное стекло состава PbO ·2SiO 2. Опыты проводились на плоскопараллельных пластинах, поверхность которых подвергалась полировке, очищалась дистиллированной водой и спиртом, а затем прогревалась до 400° . Электродами служили полоски фольги длиной 12 мм, расположенче на расстоянии 6 мм одна от другой. Измерения проводились на постоянном токе методом компенсации [2] при 20° в атмосфере 50- и 90%-ной влажности.

В первые моменты пребывания во влажной атмосфере поверхностная электропроводность исследованных стекол заметно повышается (рис. 1 и 2). Через 3-4 часа величина электропроводности \varkappa_s начинает падать, приближаясь затем к некоторым постоянным значениям. Соответственно

на кривых κ_s — время появляются максимумы, величина и положение которых определяются влажностью воздуха и составом стекла. По мере увеличения влажности максимумы усиливаются и смещаются в сторону малых времен (рис. 1 и 2). Состав стекла оказывает влияние только на величину максимума, положение его не зависит от сорта стекла. Наиболее отчетливо максимумы проявляются у стекловидного дисиликата свинца и стекла 3С-4, содержащего большие количества свинца. При наличии в составе стекла одновременно щелочей и свинца (Ф2, ТФ3) максимумы заметно сглаживаются.

Как известно, на поверхности силикатных стекол, соприкасающихся с влагой, самопроизвольно образуется тонкая кремнеземистая пленка,

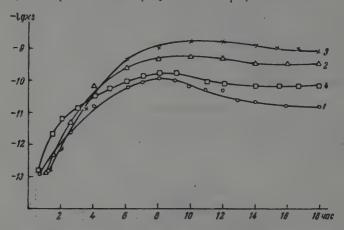


Рис. 2. Зависимость ж₈ — время при 20° и 50%-пой влажности стекол: 1 — PbO ·2SiO₂; 2 — Ф2; 3 — ТФ3; 4 — 3C-4

пронизанная системой сообщающихся капилляров. На поверхности исследованных стекол такая пленка, очевидно, возникает в период полировки и очистки водой. При помещении таких образцов во влажную атмосферу происходит сорбция воды в капиллярах пленки и так как радиусы капилляров не превышают 20 А, конденсация воды в них начинается при влажности порядка 40% [3]. Очевидно, в условиях 50-80%-ной влажности капилляры пленки заполнены водой и образующийся жидкий слой обусловливает резкое повышение поверхностной проводимости. Конденсированная в пленке влага начинает взаимодействовать с глубинными слоями стекла. В результате реакций гидролиза силикатов и боратов [1] в капилляры начинают поступать продукты разрушения, преимущественно катиона металлов, что вызывает дополнительное повышение проводимости. В случае стекла РьО 2SiO2 в пленку могут диффундировать только катионы свинца и повышение проводимости связано с образованием растворов гидрата окиси свинца. Однако возникающие первоначально сравнительно растворимые молекулы Pb(OH) г коагулируют затем в менее растворимые коллондные частицы состава хРьО уН 20 [4] и выпадают в осадок. Уход из раствора этих продуктов вызывает уменьшение проводимости. В конечном итоге устанавливается равновесие между раствором и стеклом и электропроводность достигает постоянных значений при заданных температуре и влажности. При повышении последней усиливается интенсивность разрушения стекла и быстрее достигается равновесное состояние, что приводит к смещению максимумов на кривых и время. Наличие процессов старения растворов Pb(OH) з было также обнаружено у водной вытяжки свинцовых стекол, электропроводность которой во времени меняется аналогично поверхностной проводимости [5]. Уменьшение во времени %. У стекол, в составе которых одновременно присутствуют свинец и щелочи, можно объяснить следующим образом. При действии влаги на стекло капилляры пленки в первую очередь заполняются щелочными ионами, как наиболее растворимыми, и проводимость заметно возрастает. Поэтому в ряде стекол: PbO 2SiO2, 3C-4, Ф2, ТФ3, нонекс, по мере увеличения концентрации щелочей электропроводность закономерно нарастает. С течением времени в пленку начинают поступать также катпоны свинца; возникающий при этом гидрат окиси свинца связывает щелочи в соответствующие плюмбиты. Вследствие уменьшения концентрации гидроксильных групп в растворе и малой степени диссоциации плюмбитов электропроводность начинает падать. Такое объяснение подтверждается следующим опытом. Электропроводность разбавленного раствора КОП, равная 6 ·10-3 ом-1 ·см-1, после прибавления 15%-ного насыщенного раствора РьО уменьшается в 5 раз. Поскольку объем раствора при этом изменился незначительно, очевидно, понижение проводимости вызвано образованием плюмбитов. При высоких концентрациях щелочей (стекла Ф2, ТФ3, нонекс) только часть их связывается в плюмбиты, остающаяся в свободном состоянии часть обусловливает проводимость, п поэтому присутствие в растворе пленки катионов $\mathrm{Pb^{2^+}}$ мало сказывается на величине ж_s. Соответственно на изотермах электропроводности таких стекол максимумы проявляются слабо.

Образование в кремнеземистой пленке труднорастворимых гидратов окиси свиниа затрудияет дальнейшее разрушение стекла и является главной причиной как повышенной химической устойчивости, так и сравнительно низкой величицы поверхностной проводимости свинцовых стекол. Так, в атмосфере 90%-ной влажности поверхностная электропроводность большинства промышленных силпкатных стекол достигает значений $lpha_{
m s}$ \approx 10 ⁻⁷ ом ·см ⁻¹[6]. Исследованные стекла показывают величины $\kappa_s \approx 10^{-8}$ — -10⁻⁹ ом⁻¹ ·см⁻¹. Особенно низкую электропроводность наблюдаем у стекла PbO ·2SiO 2, величина которой приближается к поверхностной проводимости кварца [6].

Выволы

- 1. Во влажной атмосфере поверхностная электропроводность свинцовых стекол претерпевает своеобразное изменение, и на кривых \varkappa_s — время появляются максимумы.
- 2. Свиндовые стекла показывают во влажной атмосфере сравнительно низкую величину ж_s.

Поступила 5.X.1959

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Л. Ю. Куртц, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 5, 811, 1940. 2. Н. Т. Гуткина, К. С. Евстропьев, А. Я. Кузнецов, Ж. техн. физ., 22, 1952. 3. С. П. Жданов, Докл. АН СССР, 85, 1952. 4. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, 1948. 5. В. С. Молчанов, А. Г. Самарцев, Ж. оптико-мех. пром-сти, № 8.

- 6. А. Я. Кузнецов, Ж. физ. химии, 27, вып. 5, 1953, 657-661.

SURFACE ELECTROCONDUCTIVITY OF LEAD GLASSES

A. Ya. Kuznetsov (Leningrad)

Summary

The surface conductivity of lead glasses undergoes characteristic change in a humid atmosphere, a maximum appearing on the x_s-time curves. The glasses exhibit a relatively low x_s value in a humid atmosphere.

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ НИТРОДИФЕНИЛАМИНОВ И ИХ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

А. Е. Луцкий и В. Н. Конельская

В статье приводятся результаты определения значений дипольных моментов μ дифениламина, его N-ацетил-,N-метил- и N-нитрозопроизводных, а также их o-, м- и n-нитрозамещенных в бензоле и диоксане в качестве растворителей. Данные измерения диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{1,2}$ и плотности $\rho_{1,2}$ при 25° указанных растворов приведены в [1], а рассчитанные значения молярной поляризации P_{ε_∞} , электронпой и атомной поляризации $P_{\sigma+a}$ и μ (в D)— в табл. 1. При расчете принималось, что $P_a=0.05$ P_a . Описание синтеза и очистки изученных веществ, очистки растворителей и методики измерения $\varepsilon_{1,2}$ и $\rho_{1,2}$ дано в [1].

Для дифениламина приводятся значения μ в бензоле, колеблющиеся между 0,99 и 1,3 D^* и в диоксане совпадающие с нашим значением 1,32 D. Более низкие, чем у нас (1,30 D), значения μ в бензоле получены при заметно более высоких (почти в 10 раз) концентрациях, что не исключает наложения эффекта ассоциации молекул дифениламина. Полученные пами значения μ для o- и n-нитродифениламинов довольно близки к ли-

тературным.

Очевидно, замена одного атома водорода в аминогруппе анилина на фенил вызывает, в противоположность эффекту замещения его на метил, понижение момента молекулы (на 0,17 D). Это имеет место и у нитроанилинов: м- и n-нитро-N-метиланилины обладают более высокими (на 0,33 и 0.42~D), а нитро-N-фениланилины более низкими (на 0.47-0.33~D) значениями и, чем соответствующие нитроанилины. Поскольку и п-аминои n-n'-нитроаминодифенилы имеют больший, чем соответственно у анилина и п-нитроанилина, момент, указанное снижение может быть вызвано именно наличием фенильной группы у аминного азота -- изменениями в угле наклона группового момента и в степени сопряжения л-электронов азота с л-электронами кольца аминогруппы при переходе к N-фениламинной. Однако угол наклона результирующего момента последней, по-видимому, почти такой же, как и у N-метиламинной группы (40°). Это следует из того, что момент, рассчитанный по формуле для свободного вращения функциональных групп для м-нитродифениламина (табл. 1) при указанном угле наклона, почти совпадает с наблюдаемым. Снижение момента у дифениламинов связано, очевидно, главным образом с взаимно компенсирующим эффектом двух фенильных групп, уменьшающим момент сопряжения µ_{сопр} аминогруппы и приближающим момент дифениламина к моменту у жирных аминов. Компенсирующий эффект второй фенильной группы проявляется и в снижении абсолютного значения момента взаимодействия $\mu_{\text{вз}}$, приближенно равного разнице между $\mu_{\text{набл}}$ и μ , рассчитанным для свободного вращения групп по [3] (при расчете для NHC₆H₅- и N(CH₃)C₆H₅групп принимались те же углы наклона, что и для NHCH3 и N(CH3)2 соответственно 40 и 33°. В табл. 2 даны также значения $C_d^2 = \frac{\mu_{\rm B3}}{el}$

* В работе [2] для дифенпламина ошибочно приведены значения μ для n-амино дифенила: в бензоле $1{,}74D$, в диоксане $2{,}04D$.

Значения дипольных моментов нитродифениламинов

	"NRC,H, — P.NHR (R = H; CH,; COCH,)	-0,17	0,23	0,17	-0,33	-0,72	-0,02	+0,12	4,00	+0,63	1	1	1		+
Δμ	^н о.— ч	1.	-1,85	Ì		3,00	ļ	1	-0,40	1	1	-	+1,70	1	1
	^µ набл — ^µ рассч. по [3]		1	-1-0,05	og. 1 .		+1,32	1	ì	-0,05	+1,27	1		-0,01	-0,31
	9rl — Hr	+0,05	+0,05	+0,23	+0,04	+0,17	+0,14	+0,10	+0,15	+0,12	+0,14	+0,26	+0,18	+0,13	+0,22
:	рассч. по [3]	ì	-	4,61	20,6	1	5,32	1		5,72	4,99	ı		4,80	4,41
÷	литерат. (бензол)	0,99—1,30	1,52 H 4,13	1 5	5,82	!	1	and the second	1	1		3,35	-	1	1
p.4018	дионсан	1,35	4,20	4,89	6,23	3,81	6,78	3,91	5,91	5,79	6,30	3,59	5,98	4,92	4,32
	бенвол	1,30	4,15	4,66	6,00	3,64	6,64	3,81	5,76	5,67	6,16	3,33	5,80	4,79	4,10
	P ₃ – a	58,7	63,3	63,3	63,3	68,1	68,1	62,9	70,5	70,5	70,5	61,0	68,7	68,7	68,7
P200	диоксап	96,6	427,4	558,5	865,0	369,0	1017,5	. 379,6	791,7	756,9	878,3	327,6	809,5	569,5	453,3
P	бензол	9,56	420,8	512,5	808,8	342,9	980,4	365,8	757,2	737,0	854,3	309,6	767,3	542,5	415,2
	Соединевие		о-Нитродифепиламин	м-Нитродифениламии	n-Цитродифениламин N-Метиллифениламин	о-Нитро-N-метилди-	фениламин n-Нитро-N-метилдифе- ниламин	N-ацетилдифениламин	o-Нитро-N-ацегилдифе- ниламин	ль. Нитро-N-ацетилдифе- ниламин	n-Нитро-N-ацетилдифе- ниламин	N-Нитрозодифениламин	о-Нитро-N-нитрозодифе-	ж. м-Нитро- N-натрозодафе- виламин	л-Нитро-N-нитрозоди- фениламин

(e- заряд электрона; l_d- расстояние между ядрами атомов, электроны которых подвергаются смещению при сопряжении [4]), показывающие, что снижению $\mu_{\rm BS}$ у нитродифениламинов соответствует уменьшение C_d^2 на 1-1,2%, сравнительно с аналогичными замещенными анилина п диметиланилина.

Соотношения значений μ изученных соединений подтверждают, в согласии с выводами из их электронных спектров [5], паличие внутримолекулярной водородной связи у o-нитродифениламина. Действительно, подобно другим соединениям с прочной внутримолекулярной водородной связью [6], у o-нитродифениламина, значение $\Delta \mu = \mu_{\rm g} - \mu_{\rm f}$ срав-

 ${\tt T} {\tt аблица 2}$ ${\tt \mu_{BB}} \ {\tt m} \ {\tt C}_{\rm d}^2 \ {\tt нитроанилинов} \ {\tt n} \ {\tt нитродифениламинов}$

Соединение	^µ набл ^В бензоле, <i>D</i>	р _{рассч} по	μ _{B3} , <i>D</i>	el _d , D	C _d ² , %
$\begin{array}{c} n\text{-}N\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \\ n\text{-}N\text{H} \text{ (CH}_3) \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \\ n\text{-}N \text{ (CH}_3)_2 \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \\ n\text{-}\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \text{HC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \\ n\text{-}\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \text{(CH}_3) \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \end{array}$	6,33	5,06	1,27	29,6	4,2
	6,66	5,37	1,29	29,6	4,3
	6,96	5,31	1,65	29,6	5,6
	6,00	5,02	0,98	29,6	3,3
	6,64	5,32	1,32	29,6	4,4

нительно с таковыми у его м- и п-изомеров заметно понижено; значение $\Delta \mu = \mu_{n} - \mu_{o}$ у нитродифениламинов аномально повышено (1,85 *D* при $1.92\,D$ и $1.95\,D$ соответственно у o-нитрофенола и o-нитроанилина); значение и о-нитродифениламина близко к таковому у незамещенного нитробензола. Вместе с тем, значение и о-нитродифениламина в отличие от соедпнений с внутримолекулярной водородной связью, подобно, например, о-нитроанилину и о-нитро-N-метиланилину, заметно превосходит (на 1,0D) таковое для uc-формы (3,14 D) (при расчете принималось: $u_{C-N} = 0.45D$; $\mu_{\rm N-H}=1.3~D;<{\cal C}_{\rm ap}$ NH 108°). Связано это, по-видимому, с эффектом сопряжения функциональных групп — наложением цвз. Принимая для рассматриваемого типа соединений в случае о-изомеров то же значение $\mu_{\rm B3}$, что и у их параизомеров (в действительности, при наличии у ∂-изомера внутримолекулярной водородной связи вследствие близости расположения функциональных групп к компланарному с кольцом значение $\mu_{\rm B3}$ может быть и выше, чем у n-изомера), можно получить удовлетворительное согласие между наблюдаемыми значениями и и суммей иппс + µ_{вз} (табл. 3).

Полного совпадения и нельзя ожидать вследствие приближенности расчета и неучета влияния на момент других видов взаимодействия функциональных групп в о-положении и, в первую очередь,— изменения углов наклона индуцированных моментов, а также некоторого отклонения от строгой компланарности с кольцом по стерическим причинам.

Диметиламиногруппа обладает заметно более высоким $\mu_{\text{сопр}}$, чем аминогруппа; это, в частности, находит свое проявление и в заметном росте момента (на $0.63\,D$) у n-нитродиметиланилина сравнительно с таковым n-нитроанилина. Такого же размера прирост момента наблюдается и у n-нитро-N-метилдифениламина сравнительно с n-нитродифениламином. Очевидно, $\mu_{\text{сопр}}$ метилфениламинной группы также заметно превосходит $\mu_{\text{сопр}}$ фениламинной группы. Однако у o-нитро-N-метилдифениламина этот эффект роста $\mu_{\text{сопр}}$ метилфениламинной группы не проявляется. Как и в случае o-нитродиметиланилина и многих других ортозамещенных диметиланилина [6], у o-нитро-N-метилдифениламина момент заметно понижен сравнительно с o-нитродифениламином (на $0.51\,D$). Вызвано

это значительным стерическим эффектом, выводящим, очевидно, главным образом нитрогруппу из компланарности с кольцом и тем самым снижающим как $\mu_{\text{сопр}}$ этой группы, так и ее $\mu_{\text{вз}}$ с аминной группой. В результате значение $\Delta \mu = \mu_n - \mu_o$ - для такого рода дизамещенных с NN-алкильными или NN-алкилфенильными группами оказывается аномально высоким (2,95D — у нитродиметиланилинов, 3,00D — у нитро-N-метилдифениламинов), превышающим даже таковое у соединений с внутримолекулярной водородной связью у o-изомера. Следует отметить, что именно это подобие в соотношении значений μ у изомеров (и, отсюда,в соотношении значений ряда макрофизических свойств [7]) рассматриваемых соединений и соединений с внутримолекулярной водородной связью у o-изомера приводило [8] к ошибочному отрицанию последней вообще.

Таблица 3

Соединение	μημς, D	μ _{B3, n-} , D	$\mu_{\Pi MC} + \mu_{BS}, n,$	μ _{набл} , D
$\begin{array}{c} \text{o-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3\\ \text{o-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \end{array}$	3,14 3,44	1,29 1,27 1.03	4,43 4,71 4,47	4,36 4,38
$\begin{array}{c} o\text{-}\mathrm{NO_{2}C_{6}H_{4}NHC_{6}H_{5}} \\ 4\text{-}\mathrm{NO_{2}C_{10}H_{6}OH\text{-}2} \\ 2\text{-}\mathrm{NO_{2}C_{10}H_{6}OH\text{-}1} \end{array}$	3,14 2,91 3,29	0,93 0,78 0,78	4,07 3,69 4,07	4,15 3,91 3,89

Значение μ N—ацетилдифениламина почти совпадает с таковыми для ацетанилида [9] и особенно N-ацетил-4-аминодифенила. Для расчета дипольного момента м- и n-нитро-N-ацетилдифениламинов по формуле Фукса [3] был принят угол наклона момента N(COCH₃)C₆H₅-группы к связи $C_{\rm ap}$ — N тот же, что и у NHCOCH₃-группы: 100° . Как оказалось, рассчитанный момент в случае метанзомет а почти совпадает с наблюдаемым, что служит доказательством справедливости предположения о почти неизменности угла паклона момента NH₂, NHCH₃- или NHCOCH₃-групп при замене водорода на фенил. Тогда рассчитанное для n-нитро-N-ацетилдифениламина значенис $\mu_{\rm BS}(+1,27\ D)$ также свидетельствует о сохранении и у N-ацетилпроизводных значительной способности аминного азота отталкивать свои n-электроны в кольцо при наличии в молекуле второй активной электроноакцепторной группы.

Значение и N-нитрозодифениламина, почти совпадающее с литературным, на $0.25\,D$ ниже, чем у N-нитрозометиланилина, а дипольный момент о-нитро-N-нитрозодифениламина почти совпадает с и о-нитро-N-нитрозометиланилина. У м- и п-нитро-N-нитрозодифениламинов значение и заметно превосходит и у соответствующих нитрозамещенных N-нитрозометиланилина. При расчете значения и последних по фогмуле Фукса принималось, что N(NO)CH 3-группа обладает электронодонорными свойствами, а угол наклона ее результирующего момента к связи ${
m C_{ap}-N}$ составляет 148° [10]. Электронодонорные свойства N-нитрозодифениламинной группы подтверждаются химическим поведением [11], однако, применение указанного выше угла наклона группового момента в случае нитро-N-нитрозодифениламинов приводит к необычным расхождениям между наблюдаемыми и рассчитанными значениями моментов. Если же принять угол паклона из значения и для м-нитро-N-нитрозодифениламина 106°, для *п*-изомера получается отрицательное и вз. По-видимому, для разъяснения моментов N-нитрозодифениламинов необходимы дополнительные данные.

На значение $\Delta \mu' = \mu_{\pi} - \mu_{0}$ заметное влияние оказывает (табл. 4) наличие в молекуле внутримолекулярной водородной связи и возможности образования межмолекулярной водородной связи с молекулами

диоксана. Замена водорода аминогруппы или замена N-метильной группы на фенил вызывает всегда заметное снижение значения $\Delta\mu'$, что связано, по-видимому, со стерическим действием фенильной группы, затрудняющим как образование межмолекулярной водородной связи, так и ориентацию полярных групп молекул растворенного веще-

Таблица 4 $\Delta \mu' = \mu_{\rm H} - \mu_{\rm B}$ для производных и замещенных анилина (в D) и дифениламина

Соединение	X = H	X=0-NO	X=M-NO2	$X = n \cdot NO_2$
XC ₆ H ₄ NH ₂ XC ₆ H ₄ NHCH ₃ XC ₆ H ₄ NHCH ₅ XC ₆ H ₄ NHC ₆ H ₅ XC ₆ H ₄ NHCH ₃ C ₆ H ₆ XC ₆ H ₄ NHCOCH ₃ XC ₆ H ₄ N (C ₆ H ₅) COCH ₃ XC ₆ H ₄ N (NO) CH ₃ XC ₆ H ₄ N (NO) C ₆ H ₅	0,29 0,05 0,05 0,09 0,06 0,42 0,10 0,30 0,26	0,30 0,09 0,05 0,29 0,17 0,66 0,15 0,30 0,18	0,41 0,26 0,23 0,13 	0,59 0,56 0,23 0,31 0,14 - 0,14 0,27 0,22

ства к таковым молекулам диоксана. Вместе с тем, наличие этого стерического эффекта фенильной группы подтверждает предположение о том, что повышенные значения $\Delta \mu'$ у ряда полярных веществ, лишенных возможности образования межмолекулярной водородной связи с молекулами диоксана, вызваны именно указанной ориентацией полярных групп.

Выводы

1. Определены значения дипольных моментов дифениламина, N-метил, N-ацетил- и N-нитрозодифениламинов и их о-, м- и n-нитрозамещенных в бензольном и диоксановом растворах при 25°.

2. Влияние внутримолекулярной водородной связи на дипольный момент молекул связано главным образом с фиксацией цис-расположения функциональных групп почти в плоскости кольца и наложением момента, вызванного эффектом сопряжения соответствующих функциональных групп.

3. Введение фенильной группы вместо атома водорода в C₆H₅NHR (R = H, CH₃, COCH₃) не вызывает существенного изменения угла наклона группового момента к связи $C_{
m ap}$ — N. Ее влияние связано главным образом с ослаблением склонности n-электронов азота аминогруппы смещаться в ароматическое кольцо и со стерическим эффектом, затрудняющим ориентацию N(C₆H₅)R-группы к кислороду диоксана.

Харьковский политехнический институт нм. В. И. Ленина

Поступила 23.X.1959

В. Н. Конельская, Дис. Б-ка Харьковск. политехн. ин-та, 1961;
 Б. П. Кондратенко, Дис. Б-ка Харьковск. политехн. ин-та, 1959.
 L. Short, J. Chem. Soc., 4584, 1952.
 О. Fuchs, Z. phys. Chem., B14, 339, 1931.
 F. Moll, E. Lippert, Z. Electrochem., 58, 853, 1954.
 A. Е. Луцкий, В. Н. Конельская, Ж. общ. химии, 30, 3773, 3782, 1954.

6. А. Е. Луцкий и сотр., Ж. физ. химии, 33, 174, 331, 2017, 2135, 1959,

7. А. Е. Луцкий, Ж. общ. химии, 26, 2295, 1956. 8. В. Н. Уфимцев, Докл. АН СССР, 45, 434, 1945; Т. С. Пасхина, В. Н. Уфимцев, Докл. АН СССР, 55, 427, 1947. 9. А. Е. Луцкий, Б. П. Кондратенко, Ж. общей химии, 29, 2073, 1959. 10. А. Е. Луцкий, Б. П. Кондратенко, Ж. общей химии, 29, 2077, 1959. 11. А. В. Топчиев, Нитрование углеводородов и других органических соединений, Изд-во АН СССР, 1956, 347, 348.

INTRAMOLECULAR HYDROGEN BONDS AND DIPOLE MOMENTS OF ORGANIC COMPOUNDS

IX. NITRODIPHENYLAMINE AND SOME OF THEIR N-DERIVATIVES

A. E. Lutskii and V. N. Konel'skaya (Kharkov)

Summarv

An analysis has been made of the values for the dipole moments of diphenylamine, its N-methyl, N-acetyl and N-nitroso-derivatives and their o-, m- and n-nitrosubstituted derivatives in benzene and dioxane. The determinative factor in the effect of the intramolecular hydrogen bond on the dipole moment of the molecules is the fixation of the cis position of the functional groups on the formation of the bond and the superposition of the moment of their interaction. The phenyl group incorporated instead of hydrogen in CaHaNHR (R = H, CHa, COCHa) almost does not change the slope of the group moment but lower noticeably the tendency of the n-electrons of the amine nitrogen to conjugate with the π -electrons of the aromatic ring system.

О ВЫЧИСЛЕНИИ АБСОЛЮТНЫХ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ

О. К. Давтян

Цель настоящей работы — показать наличие возможности вычисления предэкспоненциального множителя в уравнении для константы скороств реакций, не прибегая к поверхности потенциальной энергии и, следовательно, не используя свойств промежуточного активированного комплекса в понимании теории абсолютных скоростей химических реакций.

Как известно из теории абсолютных скоростей реакций, проблема вычисления скоростей реакций сводится к двум, отчасти самостоятельным, задачам, а именно — к определению энергии активации и предэкспоненциального множителя.

Для решения этих задач необходимо иметь спектроскопические данные для исходных веществ и поверхность потенциальной энергии реагпрующей системы, которая определяется только квантовомеханическим методом. Ввиду трудности и приближенности квантовомеханического метода в сравнительно редких случаях имеется возможность составить даже приближенную поверхность потенциальной энергии, не говоря уже о точной поверхпости. Вообще, за малым исключением, при вычислении предэкспоненциального множителя и энергии активации обязательно используют какие-либо эмпирические данные, вследствие чего, если невозможно одновременнос решение указанных двух задач, интерес решение хотя бы одной из представляет большой В этом отношении особенно важно вычисление предэксионенциального множителя, вычисление которого обычным методом связано с такими же трудностями, как вычисление энергии активации. Действительно, для определения момента инерции и частоты колебаний активированного комплекса необходимо знать точную конфигурацию и размеры активированного комплекса, а последние можно определить только при помощи поверхности потенциальной энергии. Таким образом, и здесь задача сводится к квантовомеханическому составлению поверхности потенциальной энергии.

А между тем, имеется возможность теоретического вычисления предэкспоненциального множителя, не прибегая к размерам активированпого комплекса и, следовательно, не используя поверхность потенциаль-

ной энергии.

Как известно, в теории абсолютных скоростей реакций формально принимается, что исходные вещества всегда находятся в равновесии с активированным комплексом. Этот постулат не вытекает из термодинамических соображений и из основных положений химической кинетики. Он, мне кажется, если и оправдывается, то весьма приближенно. Междутем, вывод основного уравнения константы скорости химической реакции можно сделать совершенно другим способом, без использования этого постулата, что и было сделано в работе [1] для частного случая. Вывод основной формулы в этом случае дается квантовомеханическим методом, путем вычисления коэффициентов проницаемости. Однако погическое развитие этой теории пе было доведено до конца, и интерпреталась идентичной таковой в уравнении, выведенном обычным статистическим методом с учетом вышеописанного постулата равновесия. Характерная

особенность указанного метода заключается в том, что предполагается существование равновесия между различными колебательными состояниями системы исходных веществ и активированных конфигураций. находящихся в области долины реагирующих веществ, значительно удаленной от барьера потенциальной энергии. Это положение оправдывается тем, что первоначальную активную конфигурацию всегда можно выбрать таким образом, чтобы взаимодействие между реагирующими веществами было сколь угодно малым.

Для развития этой проблемы считаю необходимым кратко изложить основные моменты вывода уравнения константы скорости химической

реакции для общего случая.

Начальная и конечная конфигурации системы на поверхности потенциальной эпергии с хорошим приближением могут быть описаны собственными функциями в одном измерении плоской волны, которая распространяется от начальной конфигурации до конечной, и обратно. В общем случае рассматриваемая система может находиться в дискретных энергетических уровнях, соответствующих колебательным состояниям реагирующих веществ или продуктов реакции. В процессе химической реакции эти квантовые уровни могут меняться. Таким образом, процесс прохождения или отражения через потенциальный барьер может вызвать перераспределение энергии между различными степенями свободы в пределах данной общей энергии системы.

Пусть ψ_i есть собственная функция падающей волны i-го энергетического уровня и пусть прошедшая часть волны изменяет свое колебательное состояние из i в j, а отраженная часть из энергетического уровня i переходит в энергетический уровень k. Тогда собственные функции прошедшей и отраженной волн через потенциальный барьер соответственно можно представить в виде $R_{ij}\psi_j$ и $R'_{ji}\psi_k$. Если p_i , p_j и p_k соответственно являются импульсами падающей, прошедшей и отраженной волн, то соответствующие потоки будут:

$$||\psi_i|^2 rac{P_i}{\mu}|, \quad ||R_{ij}|^2 ||\psi_j|^2 ||\frac{P_j}{\mu}||R_{ik}'|^2 ||\psi_k|^2 rac{P_k}{\mu}|,$$

где $|\psi_i|^2$ и т. д. — плотности систем, p_i/μ , . . . — их скорости и μ — эффективная масса. Так как в области потенциального барьера системы не накапливаются, либо они проходят, либо отражаются, то по закону сохранения вещества

$$|\psi_{i}|^{2} \frac{p_{i}}{\mu} = \sum_{i} ||R_{ij}||^{2} ||\psi_{j}||^{2} \frac{p_{j}}{\mu} + \sum_{k} ||R'_{ik}||^{2} ||\psi_{k}||^{2} \frac{p_{k}}{\mu}. \tag{1}$$

Здесь суммирование проводится по энергетическим уровням j и k совместным со значением полной энергии. Отношение потока прошедших систем к потоку падающих систем, т. е.

$$\varkappa_{ij} = \frac{|R_{ij}|^2 |\psi_j|^2 p_j}{|\psi_i|^2 p_i} = |R_{lj}|^2 \frac{p_j}{p_i}, \qquad (2)$$

представляет собой коэффициент прохождения при переходе от уровня i к уровню j. Отношение же потока отраженных систем к потоку падающих систем, \mathbf{r} . \mathbf{e} .

$$\rho_{ik} = \frac{|R'_{ik}|^2 |\psi_k|^2 p_k}{|\psi_i|^2 p_i} = |R'_{ik}|^2 \frac{p_k}{p_i}, \qquad (3)$$

есть коэффициент отражения из энергетического уровня i к уровню k. В этих выражениях предполагается, что ψ_i, ψ_j и ψ_k нормированы к единице.

Скорость химической реакции можно представить через \varkappa_{ij} . Действительно, пусть рассматриваются системы в области долины реагирующих

веществ, значительно удаленные от барьера потенциальной энергии. Если $\delta c_i(p)$ есть число систем на длине dx по линии реакции, имеющих импульс, лежащий между p и p+dp (соответствующей координате химической реакции), и имеющих энергию ε_i по другим степеням свободы, то число таких систем, движущихся по линии химической реакции в направлении барьера и проходящих через данную точку в единицу времени, составляет

$$\frac{\delta c_i(p)}{dx} \frac{p}{\mu} \,. \tag{4}$$

Реагирующая же доля этих систем будет равна

$$\sum_{i} \kappa_{ij}(p) \frac{\delta c_{i}(p)}{dx} \frac{p}{\mu}, \qquad (5)$$

где $\varkappa_{ij}(p)$ — коэффициент прохождения и p/μ — скорость движения этих систем. Полная скорость химической реакции будет

$$v = \int_{0}^{\infty} \sum_{i} \sum_{i} \varkappa_{ij}(p) \frac{\delta c_{i}(p)}{dx} \frac{p}{\mu}.$$
 (6)

Здесь интегрирование производится по всем импульсам (начиная от p=0 до $p=\infty$), а первое суммирование проводится по всем энергетическим уровням исходных (падающих) систем. Для определения $\delta c_i(p)$ можно использовать условие равновесия между различными колебательными состояниями систем, находящихся в области долины реагирующих веществ, значительно удаленных от барьера.

Таким образом,

$$\frac{\delta c_i (p)}{c_A c_B \dots} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i / kT}}{\left(\sum_i g_i e^{-\epsilon_i / kT}\right)_A \left(\sum_i g_i e^{-\epsilon_i / kT}\right)_{B^*}}.$$
 (7)

или

$$\delta c_i(p) = \frac{c_A c_B \dots}{Q_A Q_B \dots} g_i e^{-\epsilon_i / kT}, \qquad (8)$$

где $c_{\rm A}, c_{\rm B}, \ldots$ и $Q_{\rm A} = \sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT}, \ldots$ являются концентрациями и суммами состояний реагирующих веществ A, B и т. д. Выражение (8) непосредственно вытекает из статистического выражения закона действующих масс, однако здесь учитывается то, что концентрация δc_i (p), относящаяся к энергетическому уровно i, будет соответствовать не сумме состояний, а только $g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$. Последнее можно представить в виде произведений

$$g_i e^{-\varepsilon_i / kT} = g_i' e^{-\varepsilon_i / kT} g (dp) e^{-\varepsilon_i (t) / kT}, \qquad (9)$$

где

$$\varepsilon_t(t) = \frac{p^2}{2\mu} \tag{10}$$

является кинетической энергией систем по линин химической реакции, $g\left(dp\right)$ — статистическим весом состояний с импульсами, лежащими между p и p+dp по линии химической реакции и в направлении потенциального барьера; ε_{i} — энергия других степеней свободы и g' — статистический вес состояний с энергией ε_{i} . Из квантовой статистики известно, что статистический вес $g\left(dp\right)$ можно представить в виде

$$g(dp) = \frac{dx \, dp}{b},\tag{11}$$

гле h — постоянная Планка.

Учитывая выражения (9), (10) и (11), уравнение (8) можно записать следующей форме:

$$\delta c_i(p) = \frac{c_A c_B}{Q_A Q_B} \cdot \cdot \cdot \cdot g_i' e^{-\epsilon_i / kT} \frac{dx dp}{h} . \tag{12}$$

Подстановка (12) в (6) дает

$$v = \frac{c_{\mathbf{A}} c_{\mathbf{B} \cdots}}{Q_{\mathbf{A}} Q_{\mathbf{B} \cdots}} \sum_{0}^{\infty} \sum_{i} \sum_{j} \varkappa_{ij}(p) g'_{i} e^{-\epsilon'_{i}/kT} e^{-p^{2}/2\alpha kT} \frac{p dp}{\mu h}.$$
 (13)

Далее, используя уравнение химической кинетики, т. е.

$$v = k_{\rm c} c_{\rm A} c_{\rm B} \dots , \qquad (14)$$

олучим уравнение для константы скорости:

$$k_c = \frac{1}{Q_{\rm A}Q_{\rm B}\dots} \int_0^\infty \sum_i \sum_j \varkappa_{ij}(p) \, g_i^* e^{-\varepsilon_i^*/kT} e^{-p^2/2\mu kT} \, \frac{pdp}{\mu h}. \tag{15}$$

Для упрощения (15) можно сделать следующие допущения. Во-перзых, для случая, когда кинетическая энергия меньше или равна максимальной величине потепциального барьера с учетом нулевой энергии, е. ρ^2 , $2\mu \leqslant U_m$, проницаемость будем считать равной нулю: $\varkappa_{ij}\left(\rho\right)=0$. Это условие является приближением классического случая. Во-вторых для случая, когда $\rho^2/2\mu > U_m$, \varkappa_{ij} будем считать равным некоторому среднему значению \varkappa . Тогда уравнение (15) примет вид:

$$k_{\rm c} = \frac{1}{Q_{\rm A}Q_{\rm B}\dots} \times \sum_{i} g_{i} e^{-\epsilon_{i}/kT} \int_{\sqrt{2\mu U_{m}}}^{\infty} e^{-p^{2}/2\mu kT} \frac{p \, dp}{\mu h}, \qquad (16)$$

едесь интегрирование проводится в пределах от p=0 до $p=\sqrt[4]{2\mu U_m}$ от $p=\sqrt{2\mu U_m}$ до ∞ . Согласно указанным условиям, первая составляющая интеграла равна нулю, а вторая— представляется выражением (16). Как видно из (16), выражение $\sum g_i' e^{-\varepsilon_i/kT}$ является суммой состояний си-

стем, движущихся по линии химической реакции в направлении потенциального барьера. Обозначая его через Q^{\pm} и интегрируя выражение (16), окончательно получим

$$k_c = \varkappa \frac{Q^{\#}}{Q_{\rm A}Q_{\rm B}\dots h} \frac{kT}{h} e^{-E_0/RT}, \qquad (17)$$

где $E_0=N_A U_m$ представляет собой истинную энергию активации. Как видно, по форме уравнение (17) совершение идентично уравнению Эйринга. Однако здесь Q^{\pm} является суммой состояний первоначальной конфигурации активных молекул, т. е. конфигурации активных молекул, паходящихся на внутренней границе долицы исходных веществ вдали от потепциального барьера. В Q^{\pm} (как и для обычного активированного комплекса) не входит одна колебательная степень по линии валентной связи; она является мнимой. Q_A и Q_B — сумма состояний исходных молекул.

Ряд авторов [1, 2] неправильно идентифицируют первоначальную конфигурацию активных молекул с активированным комплексом, находящимся

на вершине потенциального барьера.

В настоящей работе исходим из следующих положений: 1) первоначальную конфигурацию активной молекулы нельзя отождествлять с активным комплексом, находящимся на вершине потенциального барьера. Сумма состояний этих первоначальных конфигураций должна отличаться от таковой для активных комплексов на вершине барьера; 2) в качестве первоначальной конфигурации активных молекул разумно выбрать конфигурацию, находящуюся на границе подъема поверх ности потенциальной энергии. Это соответствует состоянию молекул атомов, находящихся друг от друга на расстоянии в пределах газокинети ческого радиуса;

3) геометрическая форма первоначальной активной конфигурации должна быть идентична форме активпрованного комплекса на вершине барьера Эта форма для двух- и трехатомной систем должна быть линейной. Для сложных систем геометрическая форма может быть определена, исходии структур реагирующих молекул и вообще из конфигурации валентных систем.

связей.

Размеры конфигураций определяются величинам газокинетических радиусов для молекул и нормальными ковалентными радиусами для ато мов. Например, для реакций $\mathbf{H} + o - \mathbf{H}_2 \rightarrow \mathbf{n} - \mathbf{H}_2 + \mathbf{H}$ и $\mathbf{D} + o - \mathbf{D}_2 \rightarrow \mathbf{n} - \mathbf{D}_2 + \mathbf{I}$ в качестве размеров активной конфигурации ($\mathbf{H}_2 + \mathbf{H}_2 + \mathbf{H}_3 + \mathbf{I}_3 + \mathbf{H}_3 + \mathbf{H$

Вместо нормальных ковалентных радиусов целесообразно взять газо кинетические радиусы атома, если, конечно, возможно получить таки данные. Вообще для сложных систем наиболее подходящими размерам должны быть размеры, полученные посредством рентгенографического или электронографического исследований твердого агрегатного состояния вещества. Что касается размеров типа r_2 , т. е. межатомных расстояний в молекулах первоначальных активных конфигураций, то они должны быти идентичны соответствующим равновесным расстояниям между атомами

в исходных молекулах;

4) для гетерогенных каталитических реакций, исходя из вышеприведенной точки зрения, в качестве первоначальной активной конфигурации следует взять конфигурации исходных молекул, адсорбированных на поверхности катализатора. Форма конфигурации может быть выбрана согласно мультиплетной теории А. А. Баландина, а размеры ее точно должны соответствовать размерам этой конфигурации в адсорбированном состоянии.

Входящие в Q^{\pm} моменты инерции и частоты колебаний можно вычислить из известных размеров и формы первоначальной активной конфигурации. Трансмиссионный коэффициент для большинства реакций можно принять равным единице.

На основе вышеизложенного были сделаны вычисления констант скоростей для гяда реакций.

В качестве примера рассмотрим бимолекулярную реакцию типа

$$A + BC \rightarrow AB + C$$
.

Уравнение (17) принимает тогда следующий вид:

$$k_{c} = \varkappa \frac{g_{\text{ABC}}^{\#}}{g_{\text{A}}g_{\text{BC}}} \frac{\sigma_{\text{BC}}}{\sigma_{\text{ABC}}^{\#}} \left(\frac{M^{\#}}{m_{\text{A}}m_{\text{BC}}} \right)^{s/2} \frac{h^{2}}{(2\pi)^{s/2}(kT)^{s/2}} \frac{I_{\text{ABC}}^{\#}}{I_{\text{BC}}} \frac{1 - e^{-h\nu_{\text{BC}}/kT}}{(1 - e^{-h\nu_{\text{S}}/kT})(1 - e^{-h\nu_{\text{Q}}/kT})^{2}} \times e^{-E_{\psi}/RT},$$
(18)

где $g_{\rm ABC}^{\pm}$, $g_{\rm A}$, $g_{\rm BC}$ — электронные статистические веса активной конфигурации и исходных веществ; $\sigma_{\rm BC}$, $\sigma_{\rm ABC}^{\pm}$ — числа симметрии; $M^{\pm}=m_{\rm A}+m_{\rm B}+m_{\rm C}$ — масса активной конфигурации, $m_{\rm A}$, $m_{\rm B}$ и $m_{\rm C}$ — массы атомов A, B и C;

$$I_{\mathrm{ABC}}^{\sharp} = \frac{1}{M^{2}} [m_{\mathrm{A}} (m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}}) r_{\mathrm{AB}}^2 + 2 m_{\mathrm{A}} m_{\mathrm{B}} r_{\mathrm{AB}} r_{\mathrm{BC}} + m_{\mathrm{C}} (m_{\mathrm{A}} + m_{\mathrm{B}}) r_{\mathrm{BC}}^2].$$

 $m _{range} r_{AB} - cумма$ газокинетического радиуса молекулы m BC и нормальэго ковалентного радиуса атома А. Частоты v_s и v_o вычисляются из раз-

еров активной конфигурации известным методом.

Основные величины в уравнении (18) тождественны с таковыми в обычом уравнении для бимолекулярных реакций, полученных на основе ории абсолютных скоростей реакций. Результаты вычислений приведеы в таблипе.

Константы скорости реакций ($cm.^3 \cdot mo.nb^{-1}$. $ceic^{-1}$)при 1000 °K

Реакция	k _C ·10 ⁻¹² вычисленные обычным пу- тем	k _€ ·10 ⁻¹² , вычисленные по уравнению [18]	k _с •10−12, эксп.
$\begin{split} \mathbf{H} + o \cdot \mathbf{H_2} &= n \cdot \mathbf{H_2} + \mathbf{H} \\ \mathbf{D} + n \cdot \mathbf{D_2} &= o \cdot \mathbf{D_2} + \mathbf{D} \\ \mathbf{H} + \mathbf{D} \mathbf{H} &= \mathbf{H} \mathbf{D} + \mathbf{H} \\ \mathbf{D} + \mathbf{H} \mathbf{D} &= \mathbf{D} \mathbf{H} + \mathbf{D} \\ \mathbf{H} + \mathbf{H} \mathbf{D} &= \mathbf{H_2} + \mathbf{D} \\ \mathbf{D} + \mathbf{H_2} &= \mathbf{D} \mathbf{H} + \mathbf{H} \\ \mathbf{D} + \mathbf{D} \mathbf{H} &= \mathbf{D_2} + \mathbf{H} \\ \mathbf{H} + \mathbf{D_2} &= \mathbf{H} \mathbf{D} + \mathbf{D} \end{split}$	1,5	1,94	2,2
	0,76	1,00	1,2
	0,52	0,70	0,68
	0,44	0,62	1,0
	0,45	0,61	0,95
	1,2	1,4	2,5
	0,5	0,7	0,79
	0,74	0,9	1,2

Для сравнения в таблице приведены значения констант скоростей еакций, вычисленные обычным путем и на основе экспериментальных даных [3, 4]. Как видпо, значения констант скоростей, полученные при поющи уравнения (18), значительно лучше совпадают с экспериментальыми, чем значения констант, вычисленные обычным путем.

Выводы

1. Для вывода уравнения константы скорости химической реакции редполагается существование равновесия между различными колебательыми состояниями системы исходных веществ и актибированных конфигуаций, находящихся в области долины реагирующих веществ. значительо удаленной от барьера потенциальной энергии.

2. Сумма состояний первоначальных конфигураций отличается от

аковой для активных комплексов на вершине барьера.

В качестве первоначальной конфигурации активных молекул выбираетя конфигурация, находящаяся на границе подъема поверхности потениальной энергии. Это соответствует состоянию молекул, находящихся руг от друга на расстоянии в пределах газокинетического радиуса.

Геометрическая форма первопачальной активной конфигурации долкна быть идентична форме активированного комплекса на вершине барьера. та форма для двух- и трехатомной систем должны быть линейной. Для южных систем геометрическая форма может быть определена исходя з структур молекул и вообще из конфигураций валентных связей.

3. Вычислены константы скорости для ряда реакций типа (I). При ом размеры конфигураций были определены величинами газокинетиских радиусов для молекул и нормальными ковалентными радиусами ия атомов. Полученные результаты вычислений констант скорости знаительно лучше совпадают с экспериментами, чем значения констант, ычисленные обычным путем.

Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова

Поступила 23. XI.1959

ЛИТЕРАТУРА

В. Реізег u. Е. Wigner, Z. phys. Chem., В15, 445, 1932. Г. Эйринг, Д. Уолтер, Д. Кимбалл, Квантовая химия, Изд. иностр.

JHIT., 1948.

J. O. Hirschfelder, H. Eiring, B. Topley, J. Chem. Phys. 4, 170, 1936.

K. P. Bell, Proc. Roy. Soc., 148, 241, 1935.

CALCULATION OF ABSOLUTE REACTION RATES

O. K. Davtyan (Odessa)

Summary

In order to derive the equation for the rate constant of a chemical reaction it has been assumed that equilibrium exists between the various vibrational states of the system of initial substances and of the activated complexes in the valley of the reacting substances considerably removed from the potential energy barrier. The partition function for the initial configuration differs from that for the activated complexes at the peak of the barrier. As for the initial configuration of the activated molecules the configuration is selected that is at the beginning of the rise in the potential energy surface. This corresponds to the state of molecules at distances from each other within the limits of the gaseous kinetic radius. The geometrical shape of the initial activated configuration should be identical with the shape of the activated complex at the barrier peak. For two and three atomic systems the shape should be linear. For complicated systems the geometrical shape may be determined on the basis of the molecular structure and in general from the configuration of the valence bonds. The rate constants were calculated for the rate constants of reactions of the type:

$$A + BC \rightarrow AB + C$$

The dimensions of the configurations were determined from the gaseous kinetic radii for molecules and the normal covalent radii for the atoms. The results thus obtained for the rate constants coincide much better with experiment than the values of the constant calculated in the ordinary way.

ОБ ИЗМЕНЕНИИ СВОЙСТВ ТЕЛ В РАЗЛИЧНЫХ РЯДАХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. ГОМОЛОГИЧЕСКИЕ РЯДЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. Е. Луцкий и Е. М. Обухова

При изучении закономерностей изменения разнообразных макрофизических свойств y_i в гомологических рядах органических соединений основное внимание уделяется попыткам установления связи между значениями y, и числом атомов углерода $n_{\rm C}$ [1, 2] или составом молекул (методы вклада отдельных групп или связей) [1, 3]. При этом главной задачей является расчет значения у;; действительные же причины изменения у, в гомологических рядах остаются, как правило, скрытыми. Исходя из ячеечной модели и представления о гомологах как о г-мерах, состоящих из некоторого числа ($s = (n_{\rm G} + 1)/2$) звеньев или субмолекул [4], удается теоретически обосновать некоторые из эмпирически установленных зависимостей между $n_{\rm C}$ и значениями температур кипения $T_{\rm KHE}$ [5] или молярного объема v [6] гомологов. Однако предположение о квазикристаллической структуре жидкостей и пренебрежение эффектом конечных групп г-мера ограничивает область применения ячесчной теории термодинамическими свойствами, температурами, далекими от критической, и лишь немногими типами гомологических рядов [4, 6, 7]; природа молекул в этой теории скрыта в параметрах ε^* (энергия) R^* (длина) и с (число внешних степеней свободы) [4]; невозможность независимого определения их неизбежно приводит лишь к сравнительному изучению свойств гомологов в соответственных состояниях [4, 7] без вскрытия конечных причин и действительных закономерностей изменения y_{z} в гомологических рядах.

Можно наметить и иной путь изучения закономерностей измегения y_i в гомологических рядах органических соединений. Статистически значение любого y_i определяется непосредственно усредненными величинами, характеризующими движение, относительное расположение и взаимодействие составляющих тело микрочастиц. Разница в значениях этих величин у разных тел определяется различием как в термодинамических условиях (давлении p и температуре T), так и в природе микрочастиц и, в первую очередь, таких их свойствах, как размер $v_{\rm m}$, форма Φ , масса т, поляризуемость а и дипольный момент и. Очевидно, в конечном счете разница в значениях y_i у различных тел при тех же внешних условиях должна определяться разницей в указанных собственных свойствах микрочастиц (молекул). В условиях, когда деталями формы микрочастицы и парциальными свойствами отдельных ее частей можно пренебречь, разница в значениях $(y_i)_{v,T}$ будет определяться различием в свойствах микрочастиц как целого; это тем более справедливо в случае гомологических рядов, где, начиная обычно с третьего или четвертого члена ряда, μ и Φ молекул остаются практически постоянными и разница в y, членов ряда при тех же р и Т определяется разницей лишь в таких свойствах (т, υм [8] и α) молекул, которые с высокой степенью точности могут быть

представлены как сумма их значений для всех отдельных звеньев, на которые может быть разделена молекула.

Плотность d по своему определению (d=mn) пропорциональна m и уменьшается с ростом $v_{\rm M}$ (вследствие снижения n — числа молекул в единице объема), что и отражено в зависимостях: $d=Mm_{\rm H} \mid v$ и $d=k\frac{m}{\delta^3}$ (v — объем на одну молекулу, σ — диаметр молекул, M — молекулярный вес. $m_{\rm H}$ — масса атома водорода) [9]. Из статистических соображений и приближенного выражения для свободного объема жидкости $v_{\rm CB}=v-(v_{\rm M}+v_{\rm ORD})$ следует, что $d=[m/(v_{\rm M}+v_{\rm ORD})](1+RT/\Delta E)$

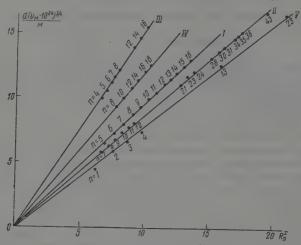


Рис. 1. Изменение значений $d~(v_{\dot{\mathbf{M}}}\cdot 10^{24})^{3/2}/M$ в гомологических рядах углеводородов: I-n- $\mathbf{C}_n\mathbf{H}_{2n+2},~(20^\circ,~x=0,6);$ II-n- $\mathbf{C}_n\mathbf{H}_{2n+2}~(90^\circ,~x=0,6);~III-\mathbf{C}_6\mathbf{H}_6\mathbf{C}_n\mathbf{H}_{2n+1}~(25^\circ,~x=0,5);~V-(\mathbf{C}_4\mathbf{H}_6)_n$ $\mathbf{C}_4\mathbf{H}_8~(20^\circ,~x=0,5)$

 $(v_{\text{экр}} - \text{экранированный объем}, \Delta E - \text{энергия испарения}) [10]. Пос$ кольку $v_{\text{экр}}$ растет с ростом $v_{\text{м}}$ [10], значение d должно быть обратно пропорциональным $v_{\rm M}$ в степени большей, чем единица. Эмпирически можно установить, что $d \approx v_{\scriptscriptstyle \rm M}^{-\nu_{\scriptscriptstyle \rm I}}$. Очевидно, в гомологических рядах значение $(dv_{_{\mathbf{M}}}^{\gamma_{_{2}}}/m)_{_{\mathcal{D},T,\nu,\Phi}}$ должно расти с увеличением числа СН₂-групп вследствие роста а молекул и сил сцепления между ними. Это действительно имеет место (рис. 1-3)* во всех без исключения гомологических рядах: с ростом или уменьшением значения d при увеличении $n_{\rm C}$, у соединений с молекулами стержнеобразной или циклической формы, у неполярных и полярных, ассоциированных п нормальных соединений, полимергомологов и других. При этом, если исходить из естественного предположения о том, что d=0 при $\alpha=0$ значение $(dv_{\scriptscriptstyle M}^{\gamma_2}/m)_{p,T,u,\Phi}$ оказывается пропорциональным $\alpha^{0,5-0,6}$ или $R_D^{0,5(0,6)}$ (R_D — молярная рефракция), причем показатель степени, по-видимому, не зависят от T (с ростом Tуменьшается лишь наклон прямой). Более высокое значение показателя степени при а характерно для гомологических рядов низкополярных соединений и со стержнеобразными молекулами; меньший эффект поляризуемости наблюдается у полярных и циклической формы соединений, причем при наличии в молекуле нескольких полярных групп эффект

^{*} $v_{\rm M}$ рассчитывалось по [8].

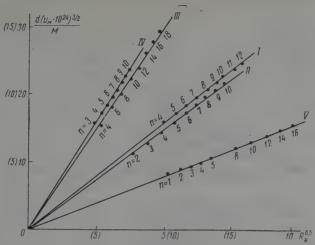
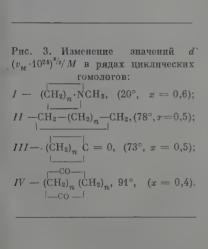
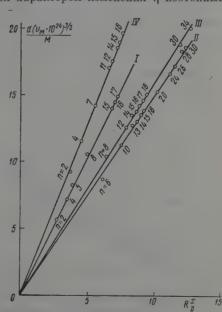


Рис. 2. Изменение значений $d \left(v_{_{M}}\cdot 10^{24}\right)^{^{3}\!/_{2}}/M$ в гомологических рядах полярных соединений: $I = \mu$ -C $_n$ H $_{2n+1}$ CN, 15° ; $II = \mu$ -C $_n$ H $_{2n+1}$ NH $_2$, 20° ; $III = \mu$ -C $_n$ H $_{2n+1}$ Br, 25° ; $IV = \mu$ -C $_n$ H $_{2n+1}$ COOH, 20° ; $V = \mu$ -C $_n$ H $_{2n+1}$ OCOC (CH $_3$)=CH $_2$ 20°

поляризуемости, по-видимому, понижается (степень при а до 0,4). Из сказанного следует также, что для большинства гомологических рядов $(v/v_{\rm M}^{7/2})_{p,T,\mu,\Phi} \approx R_{D}^{-(0,5-0,6)}$.

Вязкость у жидкостей пропорциональна $m^{1/2}$ [11] и не зависима от $v_{\rm M}$ молекул. Первое подтверждается характером изменения η изотопных





соединений, отличающихся главным образом массой молекул и лишенных направленных сил взаимодействия, например в случае СН4 и СО4 или C_6H_{12} и C_6D_{12} [12], второе — неизменностью значения $\eta/m^{t/2}$ в ридах

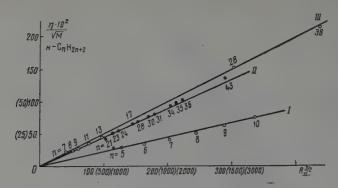


Рис. 4. Изменение значения $\eta \cdot 10^{5(4)}/M^{1/2}$ в гомологическом ряду нормальных углеводородов: $I-20^\circ,\ II-90^\circ,\ III-100^\circ$

соединений, молекулы которых различаются лишь массой и размером [13]. Поскольку с ростом сил сцепления η растет, следует ожидать, что в гомологических рядах значение $(\eta/m^{1/2})_{p,T,\mu,\Phi}$ будет расти с увеличением α (R_D) членов ряда. Действительно, в самых разнообразных гомологических рядах (с $\mu=0$ и $\mu>0$, ассоциированных и нормальных соединений и др.) [13] (рис. 4) [14] значение $(\eta/m^{1/2})_{p,T,\mu,\Phi}$ растет по мере удлинения углеводородной цепи, причем, если принять, что при $\alpha=0$ и $\eta=0$ растет пропорционально $\alpha^{1/2}$. Судя по данным для эфиров дикарбоновых кислот, и в случае η эффект поляризуемости снижается с наличием в молекуле нескольких центров дипольного взаимодействия.

Влиянием массы и размера молекул на температуру кипения $T_{\text{кип}}$ можно в первом приближении пренебречь [15]; возрастание α молекул вызывает увеличение сил сцепления между молекулами и отсюда рост $T_{\text{кип}}$. Тогда следует ожидать роста значения $(T_{\text{кип}})_{p,\mu,\Phi}$ в гомологических рядах с ростом длины углеводородной цепи, что действительно имеет

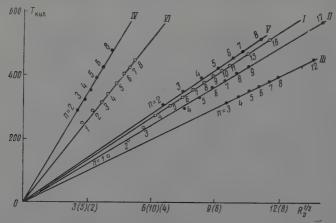


Рис. 5. Изменение $T_{\rm RHH}$ (p=760 мм) в гомологических рядах неполярных или инэкополярных соединений: $I-\mu$ -C $_{n}$ H $_{2n+2}$; II-2-CH $_{3}$ C $_{n}$ H $_{2n+1}$; III-C $_{6}$ H $_{5}$ C $_{n}$ H $_{2n+1}$; p=612мм; IV-CH $_{2}-$ (CH $_{2n}$) — CH $_{2}$; $V_{4}-$ As (C_{n} H $_{2n+1}$) $_{3}$, p=10 мм; VI- μ - μ -C $_{n}$ H $_{2n+1}$ OCH $_{3}$

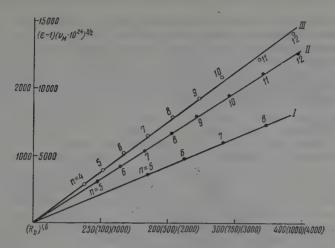


Рис. 6. Изменение ($\varepsilon-1$) ($v_{\rm M}\cdot 10^{24}$) в гомологических рядах углеводородов: $I-\mu$ - ${\rm C}_n{\rm H}_{2n}$, 20°; $II-\mu$ - ${\rm C}_n{\rm H}_{2n+2}$ ($\approx R_D^{1.7}$, 30°); $III-{\rm CH}$ (${\rm C}_n{\rm H}_{2n+1}$)3, 20°

место независимо от типа рядов (углеводородных или углефтористых соединений, полярных или неполярных, стержнеобразных, с боковыми пепями или циклических соединений, нормальных или ассоциированных реществ) и независимо от p [15] (рис. 5). Если принять, что $\alpha=0$ и $T_{\text{кип}}=0$, то значение $(T_{\text{кип}})_{\mathcal{P},\mu,\Phi}$ во всех рядах неполярных и низкополярных соединений растет, независимо от p, пропорционально $\alpha^{0.5}$ ($R_D^{0.5}$). С ростом полярности молекул, как и в случае d и, очевидно, η , эффект α на $T_{\text{кип}}$ снижается. Это же наблюдается и в гомологических рядах ассоциированных веществ.

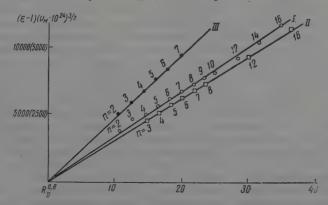


Рис. 7. Изменение значений (г. — 1) ($v\cdot 10^{24}$) $^{3/2}$ (20°) в гомолстических рядах полярных соединений: I-n-С $_n$ Н $_{2n+1}$ Вг; JI-n-С $_n$ Н $_{2n+1}$ J; III-n-С $_n$ Н $_{2n+1}$ SH

Тогда в гомологических рядах при постоянных μ и Φ молекул следует ожидать закономерного роста значения $(\varepsilon-1)_{p,T,\mu,\Phi}\cdot v_M^{s_{ij}}$ с ростом числа атомов углерода в нормальной углеводородной цепи. Это подтверждается данными рис. 6 и 7, причем, если принять $\varepsilon=1$ при $\alpha=0$, значение $(\varepsilon-1)_{p,T,\nu,\mu,\Phi}v_M^{s_{ij}}$ в гомологических рядах неполярных соединений растет пропорционально α в степени 1,6 (1,7), а в рядах полярных соединений — пропорционально α в степени 0,8.

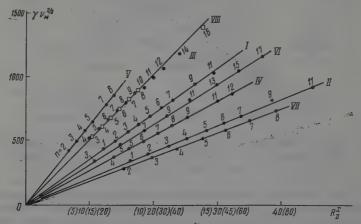


Рис. 8. Изменение значений у $(v_{\rm M}\cdot 10^{24})^{2/3}$ в гомологических рядах полярных соединений: I-n-С $_{\rm n}$ Н $_{2n+1}$ СООС $_{2}$ Н $_{5}$, (20°, x=0,8); II-n-С $_{n}$ Н $_{2n+1}$ СООС $_{2}$ Н $_{5}$, (61°, x=0,9); III-n-С $_{n}$ Н $_{2n+1}$ Br, (20°, x=0,9); IV-n-С $_{n}$ Н $_{2n+1}$ Br, (86°, x=1,0); V-n-С $_{n}$ Н $_{2n+1}$ СООН, (20°, x=0,8); VI-n-С $_{n}$ Н $_{2n+1}$ СООН, (100°, x=0,9); VII-n-С $_{n}$ Н $_{2n+1}$ ОН, (20°, x=0,8); VIII-n-С $_{n}$ Н $_{2n+1}$ J, (20°, x=0,9)

Неизменность значения поверхностного натяжения у жидкостей в ряду изотопных соединений и характер его изменения в ряду соединений, молекулы которых различаются лишь m и $v_{\rm M}$, предполагают независимость γ от m и обратную пропорциональность $v_{\rm M}^{\prime\prime}$ [17]. Поскольку γ растет с ростом сил сцепления между молекулами и отсюда с ростом а молекул, значение $(\gamma v_{\rm M}^{\prime,3})_{p,T,\mu,\Phi}$ во всех без исключения гомологических рядах неполярных и полярных соединений, со стержнеобразными и циклической формы молекулами, нормальных и ассоциированных соединений, с ростом или снижением ү при увеличении длины углеводородной цепи растет (рис. 8) с ростом числа СН2-групп. Как и в случае выше рассмотренных свойств, эффект а на у снижается с ростом полярности молекул и числа полярных функциональных групп в молекуле, а также у ассоциированных веществ. Так, если исходить из того, что при $\alpha=0$ и $\gamma=0$ значение $(\gamma v_{_{\mathbf{M}}}^{s/s})_{p,T,\mu,\Phi}$ пропорционально у неполярных соединений α , у полярных с одной полярной группой $\alpha^{0.9(0.8)}$, с несколькими полярными группами, как, например, в гомологическом ряду полных эфиров малоновой кислоты или глицерина $\alpha^{0,5}$. При этом эффект α в случае γ , в отличие от других y_i , зависит от T, а именно, несколько растет с T.

Установленные выше зависимости вскрывают причины различия в значениях y_i гомологов. В них отражен лишь суммарный эффект на данное y_i каждого из свойств молекул, которыми различаются члены гомологического ряда. Назовем такого рода зависимости суммарными в ог-

личие от зависимостей, раскрывающих и механизм влияния свойств молекул на данное у,. Эти суммарные зависимости позволяют, поскольку $m, v_{\scriptscriptstyle \mathrm{M}}$ и α в том же гомологическом ряду почти строго аддитивны, по известным значениям $(y_i)_{p,T,\mu,\Phi}$ максимум двух членов ряда, начиная обычно с третьего или четвертого, предсказать таковые для остальных членов того же ряда. Этим они выгодно отличаются от ранее предложенных многочисленных зависимостей, содержащих, как правило, три и более константы, для определения которых необходимы данные для у, большого числа членов ряда и значения которых изменяются с изменением числа членов ряда, учтенных при их расчете [1, 2, 18]. Они позволяют также предсказать закономерности изменения различных y, в различных гомологических рядах с изменением n_C . Так, из приведенных зависимостей следует возможность трех типов y_i , а именно таких, у которых с ростом r_C в гомологических рядах значение y_i может только расти, только сникаться или возможно и то и другое; примерами этих трех типов макрофизических свойств могут служить соответственно η , $T_{\text{кип}}$, $T_{\text{кр}}$, затем текучесть $\varphi=1/\eta$ и, наконец, d, γ , ϵ . Далее, по характеру изменения $\Delta y_i=(y_{i_{n_C}+1}-y_{i_{n_C}})$ с ростом $n_{\rm C}$ возможны два типа рядов: с возрастанием $\Delta y_i \mid (\eta, \varphi)$ и со снижением $\Delta y_i \mid (d, \gamma, \varepsilon, T_{\text{кип}}, T_{\text{кр}}, v)$. Из суммарных зависимостей следует также, что когда $n_{\mathrm{C}} o \infty$, отношение значений y_i соседних членов ряда $y_{i_{n,\alpha+1}}/y_{i_{n,\alpha}}$ должно стремиться к единице. В доступной области значений $n_{
m C}$ это находит свое проявление в том, что для y_i , у которых | Δy_i | возрастает с $n_{\rm C}$ (η), отношение $y_{i_{n_{\rm C}}+1}/y_{i_{n_{\rm C}}}$ постепенно уменьшается, а для y_i , где | Δy_i | снижается с ростом n_C , значение | Δy_i | тремится к нулю и, следовательно, y_i — к предельному значению $(y_i)_{\text{пред}}(T_{\text{кип}}, T_{\text{кр}})$ или к наинизшему, почти предельному значению (в случае v). Для таких y,, как d, γ и ε , вследствие взаимной компенсации эффектов противоположно влияющих на y, свойств молекул ($v_{\rm m}$, с одной стороны, и m и α — с другой), приближение к $(y_i)_{\text{пред}}$ достигается при значениях n_C , далеких от бесконечности [17, 19]. Вместе с тем, суммарные зависимости свидетельствуют о несостоятельности ряда предполагаемых закономерностей изменения y_i в гомологических рядах, а именно: нарушения непрерывности, начиная с C_{16} или C_{20} в изменении y_i [20], наличия альтернации значений у, в жидком состоянии [21], особого характера изменения y, с n_C в гомологических рядах ассоциированных веществ [22].

Суммарные зависимости не могут быть, очевидно, широко применимы к таким \hat{y}_i , для которых детали формы и парциальные свойства отдельных звеньев молекулы выступают на передний план. Это, в первую очередь, относится к температурам плавления $T_{\rm пл}$, а также и к большинству из рассмотренных выше свойств жидкостей при T, близких к $T_{\rm пл}$ [23]. Этим можно было бы объяснить и существование верхнего предела значений n_C , при которых установленные зависимости могли бы оказаться неприменимыми. С другой стороны, установленные зависимости объясняют причины и характер отклонения первых членов гомологических рядов, обладающих отличными значениями и и Ф сравнительно с остальными членами ряда.

Суммарные зависимости позволяют вскрыть и причины ограниченности области применения, сложности и физической неясности [1, 2, 3] тех многочисленных зависимостей, которые были получены путем установления непосредственной связи между y_i , с одной стороны, и значением n_C , структурными особенностями молекул или значениями лишь некоторых из свойств последних — с другой. Изменение n_C влияет на \boldsymbol{y}_i тем, что при

этом изменяются различные свойства молекул — их $m, v_{\rm M}$ и α (при постоянных Ф и µ); поскольку измененные свойства молекул оказывают разное и в разной степени влияние на y_i , попытки выразить последнее как функцию одной общей переменной $(n_{\mathcal{C}})$ могут приводить лишь к неточным зависимостям для большинства y_i . Тем более, это должно иметь место при пользовании константами для структурных особенностей молекул, эффект которых на свойства последних и отсюда на у, неоднозначен и зависит от остальной части молекулы. Поскольку свойства молекул, которыми различаются члены гомологических рядов, симбатно изменяются с n_C , принципиально возможно установить достаточно широко применимые зависимости между у, и одним из этих свойств. Однако такого рода зависимости приводят к теоретически необоснованным соотношениям, например, зависимости $T_{\text{кип}}$ от m и независимости от сил сцепления, или a от m, η от μ^2 и др. [1, 3].

Выволы

1. Различие в значениях макрофизических свойств (y_i) большинства членов гомологического ряда при тех же внешних условиях (давлении, температуры, частоты внешнего поля) определяется в конечном счете разницей в размере, массе и поляризуемости молекул.

2. При помощи теоретических соображений и характера изменения значений $(y_i)_{p,T}$ в рядах соединений, различающихся лишь m или $V_{\rm M}$, можно для многих y_i установить зависимости, отражающие суммарный

эффект указанных свойств молекул на данное у...

3. Полученные суммарные зависимости позволяют с достаточной точностью рассчитать значение y_i членов ряда, установить: действительные закономерности изменения y_i с n_C , объяснить причины ограниченнойприменимости и физической неясности многих зависимостей, устанавливающих непосредственную связь между y_i , с одной стороны, и n_C , структурными особенностями молекул или лишь одним из свойств молекул, с другой.

Харьковский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступила 18.X11.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Partington, An advanced treatise on physical chemistry, vol. 2, London, 1955.

 A. Aten, J. Chem. Phys., 5, 260, 1937; V. Varshni, S. Srivastava, J. Chem. Phys., 22, 349, 1954.
 J. Platt, J. Chem. Phys., 15, 419, 1947; H. Bernstein, J. Chem. Phys., 20, 263, 1952; H. Shingu, T. Fujimoto, J. Chem. Phys., 31, 556, 1959.
 J. Prigogine, A. Bellemans, C. Naar-Colin, J. Chem. Phys., 26, 710, 751, 1957; J. Prigogine, The molecular theory of solutions, Amsterdam 1957, 337 dam, 1957, 337.

dam, 1957, 337.

5. М. Кигата, Sin-iti-Isida, J. Chem. Phys., 23, 1126, 1955.

6. R. Simha, S. Hadden, J. Chem. Phys., 25, 702, 1956.

7. J. Prigogine, N. Trappeniers, V. Mathot, J. Chem. Phys., 21, 559, 1953; Trans. Faraday Soc., Disc., № 15, 93, 1953.

8. А. Е. Луцкий, Докл. АН СССР, 94, 513, 1954.

9. G. Stewart, R. Morrow, Phys. Rev., 30, 232, 1927; 31, 174, 1928.

10. А. Е. Луцкий, Ж. физ. химии, 28, 204, 1954; 30, 487, 1956.

11. Я. И. Френкель, Статистическая физика АН СССР, 1948, 343, 341; С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютной скорости реакций, М., 1948, 406.

м., 1948, 406.

12. С. Е. Бреслер, А. Ландерман, Ж. эксперим. и теор. физики, 10, 250, 1940; А. Е. Луцкий, Е. М. Обухова, Укр. хим. ж., 25, 274, 1959.

13. А. Е. Луцкий, Ж. физ. химии, 29, 1462, 1955.

14. А. Doolittle, J. Appl. Phys., 22, 1471, 1951; W. Mazel, Rec., 67, 197,

1948.

- 15. А. Е. Луцкий, Ж. физ. химии, 30, 396, 1956.
 16. J. Кігк w o o d, J. Chem. Phys., 7, 911, 1939.
 17. А. Е. Луцкий, Ж. физ. химии, 29, 983, 1955.
 18. V. Gupta, J. Chem. Phys., 24, 164, 1956.
 19. А. Е. Луцкий, Ж. общ. химии, 20, 801 1950.
 20. S. Миш ford, J. Chem. Soc., 4897, 1952; J. Fortuin, Rec., 77, 5, 1958.
 21. G. Le Bas, Philos. Mag., 27, 740, 1914; В. Никифорови И. Корольков, Ж. общ. химии, 7, 2139, 1937.
 22. Н. Р l и m mer, Philos. Mag., 32, 371, 1916.
 23. Т. Мооге, Gibbs, Н. Еугіп g, J. Phys. Chem. 57, 173, 1953; L. Thomfas, J. Chem. Soc., 2132, 1959.

DIFFERENCES IN THE MACRO-PROPERTIES OF SUBSTANCES IN VARIOUS SERIES

I. HOMOLOGOUS SERIES OF ORGANIC COMPOUNDS

A. E. Lutskii and E. M. Obukhova (Kharkov)

Summarv

Changes in the various macrophysical properties of substances (y_i) in the liquid state under equal external conditions (pressure, temperature, etc.) in homologous series of organic compounds is explained by the difference in values of the molecular properties of members of the series. The correlation between y_i and the corresponding properties of molecules mirrors the over-all effect of the latter on y_i . They permit the true relationships to be established for the change in y_i values with the number of carbon atoms (n_c) in the hydrocarbon chain. They also provide the means for ascertaining the reason for the physical groundlessness or limited value of attempts to correlate the values of y_i in these series directly with nc, with the contribution of atoms, bonds or groups, or with the values of only one of the properties of molecules.

ОБ ИЗМЕНЕНИИ СВОЙСТВ ТЕЛ В РАЗЛИЧНЫХ РЯДАХ химических соединений

и. Ряды изогрупповых соединений

А. Е. Луцкий и Е. М. Обухова

 Π ри рассмотрении макрофизических свойств тел y_i : плотности d_r коэффициентов трения η , температур кипения $T_{\text{кип}}$, критических температур $T_{\rm KD}$ и других, рационально классифицировать химические соединения по составу молекул на различающиеся атомами элементов, принадлежащих к той же группе или к тому же периоду (ряду) периодической системы элементов [1]. К первым — изогрупповым соединениям *могут быть отнесены, например, следующие ряды гомеополярных соединений: RF (Cl, Br, J, At); R2O (S, Se, Te, Po); R3N (P, As, Sb, Bi); R4C (Si, Ge, Sn, Pb); R₂Zn (Cd, Hg); CX_n (n=1, 2), где R — водород, алкил, арил, галоген, остаток гетероцикла и т. д., C - yглерод, а X = O, S, Se

Предпринимались неоднократные попытки корреляции значений различных y_i (главным образом $T_{
m kun}$) в рядах изогрупповых соединений с номером периода, атомным номером или размером ковалентного радиуса гетероатомов или со значениями того же у, для соответствующих атомов элементов нулевой группы периодической системы. Однако получаемые при этом количественные соотношения оказываются или неприменимыми к отдельным членам рядов (выпадение ИЈ, членов рядов с гетероатомами третьего периода и т. д.) или достаточно удовлетворительными лишь при наличии часто трех и более констант и использования недействительных атомных номеровгетероатомов, а полученных из самих значений y_i так называемых «эффективных атомных номеров». Методологическим дефектом этих попыток установить непосредственную связь между значениями y_i и свойствами отдельных атомов, входящих в молекулы, является неучет того, что эффект каждого из атомов на свойства молекулы зависит не только от его особенностей и типа связи, но и от остальной части молекулы. Учет же влияния последнего приводит к физически неясным и весьма громоздким аддитивным схемам.

Другой путь — это установление непосредственной связи между y_i изогрупповых соединений и свойствами молекул как целого — их массой m, размером v_{M} , формой Ф, поляризуемостью а, дипольным моментом р. Неоднократные попытки в этом направлении ограничивались, однако, установлением качественных или количественных соотношений лишь с каким-нибудь одним из указанных свойств молекул или с заменяющими последние постоянными Ван-дер-Ваальса и молярным объемом. Поскольку ряд свойств молекул $(m, v_{_{
m M}}, \, \alpha)$ изменяется симбатно, это приводило часто к установлению физически необоснованных зависимостей, например $T_{_{\mathrm{NHI}}}$, не от сил сцепления (т. є.

от α , μ и Φ молекул), а от m или $v_{\scriptscriptstyle M}$ молекул.

Действительные зависимости y_i от свойств молекул могут быть установлены лишь при учете возможного влияния всех свойств молекул на данное y_i . С этой точки зрения следует различать два типа рядов изогрупповых соединений с гомеополярными связями атомов: таких, у которых молекулы различаются лишь $m,\,v_{\scriptscriptstyle \mathrm{M}}$ и $\alpha,\,$ и таких, где они различаются дополнительно и и.

Изменение значений y_i в рядах изогрупповых соединений первого типа должно, очевидно, подчиняться тем же суммарным зависимостям,

^{*} Ранее мы называли эти соединения изологическими [2]. Учитывая примененис е]следнего термина для рядов соединений, отличающихся числом атомов водорода оп], заменяем его на термин — изогрупповые соединения.

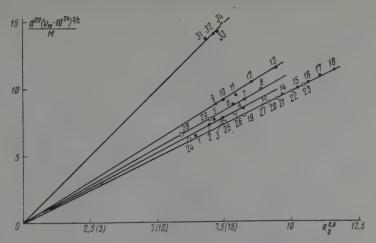


Рис. 1. Изменение значений $d~(v_{\rm M}\cdot 10^{24})^{3/2}$ /M с изменением поляризуемости молекул при 20°: I-4-n-C₄H₉F (Cl, Br, J); 5-8-C₆H₅F (Cl, Br, J); 9-13-Cl₄C(Si, Ge, Sn, Pb); I4-18-(C₂H₅)₄ C (Si, Ge, Sn, Pb); I9-23-(C₂H₅)₃ N (P, As, Sb, Bi); 24-27-(C₂H₅)₂ O (S, Se, Te); 28-30-C₄H₈O (S, Se); 3I-34-(C₆H₅)₃ N (P, As, Sb) ($t=440^\circ$)

что и в гомологических рядах органических соединений [4], молекулы которых также различаются, начиная обычно с третьего или четвертого члена, лишь m, $v_{\rm M}$ и α . Действительно, как следует из рис. 1, значение d ($v_{\rm M} \cdot 10^{24}$)%/M в рядах изогрупповых соединений растет, как и в гомологических рядах, пропорционально $a^{0,6}(R_D^{0,6})$, причем это справедливо как для органических (жирных и ароматических), так и для неорганических, металлорганических, циклических (различающихся гетероато-

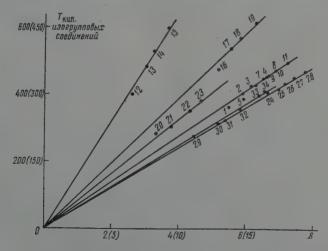


Рис. 2. Изменение $T_{\rm HMII}$ с поляризуемостью молекул в рядах изогрупповых соединений: $1-4-\mu$ -C₆H₁₃F (Cl, Br, I); $5-8-\mu$ -C₇H₁₅F (Cl,Br, J); $9-11-\mu$ -C₈H₁₇Cl (Br,J); $12-15-\mu$ -C₇H₁₅SiF₃ (Cl₃, Br₃, J₃); $16-19-{\rm C_6}{\rm H_5}{\rm F}$ (Cl, Br, J); $20-23-({\rm CH_3})_4$ C (Si, Sn, Pb) ($\approx R^{0.66}$); $24-28-({\rm C_2}{\rm H_5})_4$ -C (Si, Ge, Sn, Pb); $29-31-({\rm CH_3})_3$ N (P, As); $32-34-({\rm C_2}{\rm H_5})_3$ N (P, As)

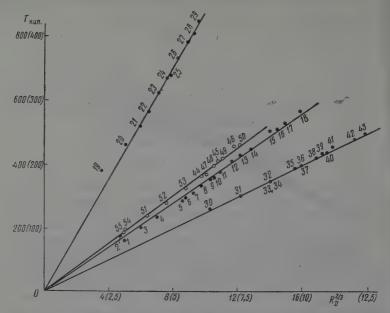


Рис. 3. Изменение $T_{\rm RRIR}$ в рядах изогрупповых соединений: I-18 — SiH4 (F4, F3Cl, F3Br, Cl3F, Br2F2, BrCl2F, Cl4, Cl3Br, FBr3, Cl2Br2, ClBr3, Br4, Cl2J2, Br2J2, ClJ3, BrJ3, J4); I9-29— CHF3 (F2Cl, F2Br, Cl2F, ClBrF, Cl3, FBr2, BrCl2, Br2Cl, Cl2J, Br3); 30-43— CHF2CF3Cl (FCl—F2Cl, F2—Cl3, FCl—FCl2, Cl2—F2Cl, FCl—Cl3, FCl—F1C2, Cl3—F3Cl, FCl—Cl3—Cl2—F1C3—F3E7, FBr—F3E7, ER—Cl2—Cl3, FBr—Cl2Br, Cl3—F3ClBr2, F3Br3, F2Cl2Br2, F2Br4, F5Cl, F4Cl2, F3Cl3, F6, H6)

мами в цикле), полярных и неполярных соединений, со сферической (точнее, глобулярной) и линейной формами молекул, для рядов соединений, отличающихся атомами IV, V, VI, VII групп периодической системы. Сравнительно небольшие отклонения наблюдаются лишь у фторзамещенных. Подчинение тем же, что и в гомологических рядах, зависимостям имеет место и для других y, рассматриваемого типа изогрупповых соединений, а именно, для $T_{\text{кип}}$ (рис. 2 и 3), поверхностного натяжения γ (рис. 4), а также для $T_{\rm kp}$, η и др. [5]. Именно поэтому наклоны соответствующих прямых для $\eta/M^{1/2}$, $T_{\rm кип}$ или $\gamma~(v_{\rm M}\cdot 10^{24})^{2/2}$ как функций от α^x оказываются, как правило, не зависимыми от длины углеводородной цепи изогрупповых соединений. Этим зависимостям подчиняются ряды соединений всех групп периодической системы, независимо от остальной части молекулы и от ее формы. Однако эффект α на данное yзависит от последней; он заметно повышен у изогрупповых соединений с тетраэдрическими или глобулярными молекулами сравнительно с таковыми у соединений с нитевидными молекулами. Это справедливо как для рядов неполярных ($C\Gamma_4$, $C_2\Gamma_6$, $Si\Gamma_4$), так и для полярных ($CH\Gamma_3$, $\mathrm{C_2H}arGamma_5$) (arGamma — галоген) изогрупновых соединений, причем показатель степени при α в рядах такого рода соединений близок (для $T_{ ext{RD}}$) или совпадает (для $T_{\scriptscriptstyle ext{RMR}}$) с таковым в ряду сферически симметричных атомов элементов нулевой группы (кроме He) и молекул VII группы Γ_2 . При этом в случае галогензамещенных первые члены рядов — фторзамещенные и хлорзамещенные метана для некоторых y_i заметно отклоняются от прямой; наоборот, неполярные соединения водорода ведут себя, как правило, как члены соответствующего ряда их полных галогензамещенных

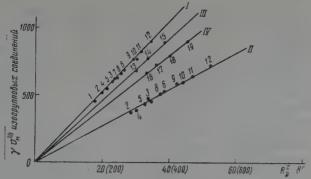


Рис. 4. Изменение γ ($v_{\rm M}$ ·10²4)³/ 3 в рядах изогрупповых соединений: $I-20^\circ$; x=0,9; $II-87^\circ$; x=1,0; $^{\rm H}III-20^\circ$; x=4,0; $IV=20^\circ$; x=3/2; $I-3-\mu-C_4H_9Cl$ (Br, J); $4-6-\mu-C_5H_{11}Cl$ (Br, J); $7-9-\mu-C_6H_{13}Cl$ (Br, J); $10-12-\mu-C_8H_{17}Cl$ (Br, J); $13-15-C_6H_5Cl$ (Br, J); $16-19-(C_2H_5)_4$ Si (Ge, Sn, Pb)

подчеркивая этим аналогию водорода и галогенов. Как оказалось, всем указанным выше соотношениям подчиняются и значения температур плавления ($T_{\rm пл}$), но только в таких рядах изогрупповых соединений, как ряды элементов нулевой группы (кроме, конечно, He), молекул галогенов, полигалогензамещенных с формой молекул, близкой к сферически симметричной (рис. 5).

Предложенные зависимости, как и в случае гомологических рядов, отражая суммарный эффект различных свойств молекул на данное y_i , вскрывают непосредственные причины различия в значениях y_i членов того же ряда изогрупповых соединений. Поскольку m, $v_{\rm M}$ и α последних могут быть легко рассчитаны, можно по данным для y_i одного члена ряда с достаточной точностью рассчитать таковые для остальных членов того

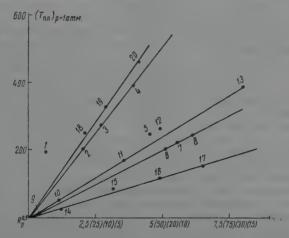


Рис. 5. Изменение $T_{\rm HI}$ в рядах изогрупповых соединений: $1-4-{
m Si}\,{
m F}_4$ (Cl₄, Br₄, J₄); $5-8-{
m Cl}_4{
m C}$ (Si, Ge, Sn); $9-13-{
m H}_2$ (F₂, Cl₂, Br₂, J₂)($\approx R_D^{0.8}$); $14-17-{
m Ne}$ (Ar, Kr, Xe) ($\approx R_D^{0.8}$); $18-20-{
m C}_2{
m Cl}_4$ (Br₄, J₄)

же ряда; в случае соединений, содержащих алкилы, это позволяет рассчитывать значения y_i соединений, принадлежащих к разным гомологическим рядам и, следовательно, значительно расширить круг тел, свойства которых принципиально могут быть рассчитаны по свойствам их молекул из данных для y_i одного или двух соединений. При помощи суммарных зависимостей можно, наоборот, рассчитывать по значениям y_i неизвестные данные для некоторых свойств молекул. Так, рассчитанные

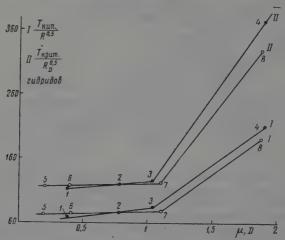


Рис. 6. Изменение $T_{\rm нип}/R_{\rm D}^{0.5}$ и $T_{\rm rp}/R_{\rm D}^{0.5}$ гидридов с дипольным моментом молекул: $1-4-{\rm H\,I}$ (Br, Cl, F); $5-8-{\rm H\,2}$ Te (Se, S, O)

атомные объемы [6] Рb и Вi по значениям для d некоторых из соединений равны приближенно соответственно $35,8\cdot 10^{-24}$ и $39\cdot 10^{-24}$ см³, а рефракция связей С—S, С—Se, С—As, С—Te, С—Sb из данных для d и $T_{\text{кип}}$ соответственно: $4,53;\ 5,89;\ 4,46;\ 9,60$ и 5,90 см³.

Суммарный эффект α на различные y_i жидкостей, даже в случае соединений с молекулами сферически симметричной или близкой к ней формой, оказывается заметно (как правило) пониженным сравнительно с таковым на энергию взаимодействия за счет дисперсионных сил двух изолированных сферически симметричных молекул (пропорционально α^2 [7]). Связано это как с особенностями механизма влияния дисперсионных сил на данное y_i , так и с пребыванием части молекул в жидком состоянии в трансляционном перемещении и наличием в жидкости частичной компенсации (а в случае полярных молекул и конкуренции, вызванной ориентацией диполей) сил сцепления между молекулами. Именно этим можно объяснить и отмеченное выше снижение эффекта α на самые разнообразные y_i со снижением симметрии молекул и наличием в молекуле значительного собственного момента [4].

Ко второму типу изогрупповых соединений относится большинство гидридов (например, H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te или HF, HCl, BHr, HJ), галогенсоединения элементов V группы (PCl_3 , $AsCl_3$, $SbCl_3$) и другие. Корреляция значений y_i соединений этого типа со значениями того же y_i соответствующих элементов нулевой группы периодической системы или с атомным номером гетероатомов обнаруживает заметные отклонения членов ряда с атомами элементов 4-го периода (HBr, H_2S , H_3As) [8]. Значения некоторых свойств $[d, \gamma, v$ (молярный объем)] рассматриваемых гидридов сравнивались в соответственных состояниях при $T_{\text{кип}}$. Однако такого рода сравнение вследствие наложения эффектов, вызываемых раз-

личием в термодинамических условиях, в большинстве случаев не позволяет вскрыть истинную связь между y_i и свойствами молекул и приводит к выводам, противоречащим другим данным [9]. Так, при рассмотрении значений v или γ при $T_{\text{кип}}$, как функций атомного номера гетероатома, НГ оказывается нормальным, а H_2O — менее ассоциированным, чем

При анализе значений y_i гидридов обычно пренебрегают эффектом различия в значениях и их молекул. Между тем, влияние дипольного взаимодействия на различные y_i легко обнаружить при применении к ним суммарных зависимостей. Если исходить из предположения о том, что и у указанных выше гидридов значение $T_{\mathrm{кип}}$ и $\tilde{T}_{\mathrm{кр}}$ приближенно пропорционально $\alpha^{0.5}$, как и у низкополярных изогрупповых соединений первого типа, то, учитывая характер влияния сил сцепления на эти свойства, следует ожидать роста значений $T_{
m BUII}/R_D^{0.5}$ и $T_{
m ED}/R_D^{0.5}$ в рядах изогрупповых соединений второго типа с ростом и молекул; это имеет место (рис. 6) для всех членов ряда, кроме НБ и Н2О. В соответствии с малым вкладом в вандерваальсовы силы рассматриваемых гидридов взаимодействия молекул за счет собственных диполей [7, 10], прирост значений $T_{
m Kun}/R_D^{0.5}$ и $T_{\rm KD}/R_D^{0.5}$ за счет μ оказывается сравнительно небольшим. Выпадение из общей зависимости таких соединений, как HF и H₂O, естественно, поскольку, как известно, они состоят и при $T_{\rm кип}$ и даже при $T_{\rm кр}$ полностью или частью не из молекул, а из комплексов последних, образованных за счет водородных связей [4, 5].

- 1. Разница в свойствах членов того же ряда изогрупповых соединений удовлетворительно объясняется различием в свойствах их молекул как
- 2. Уменьшение симметрии молекул понижает суммарный эффект поляризуемости (дисперсионных сил) на значение ряда физических свойств тел.

Харьковский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступила 18.XII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Schneider, H. Bernstein, J. Pople, J. Chem. Phys., 28, 601, 1958; Ю. П. Маслов, П. Г. Маслов, Ж. физ. химии, 32, 1715, 1958.
2. А. Е. Луцкий, Ж. физ. химии, 25, 1937, 1951; 28, 204, 1954.
3. А. М. Бутлеров, Введение к полному изучению органической химии, Казань, 1864, 49, 94; А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, т. 1, Госхимиздат, 1953, 62, 63.
4. А. Е. Луцкий, Е. М. Обухова, Ж. физ. химии, 35, 1951, 1961.
5. А. Е. Луцкий, Ж. физ. химии, 29, 983, 1162, 1955; 30, 396, 1956; 31, 977, 1957.
6. А. Е. Луцкий, Докл. АН СССР, 94, 513, 1953.
7. F. London, Trans. Faraday Soc., 33, 8, 1937; Z. Phys., 63, 245, 1931.
8. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947, 284.
9. L. Тhomas, J. Chem. Soc., 2132, 1959.
10. К. Pitzer, J. Chem. Phys., 1, 583, 1939; К. Pitzer и сотр., J. Amer. Chem. Soc., 77, 3427, 3483, 1955.

DIFFERENCES IN THE MACRO-PROPERTIES OF SUBSTANCES IN VARIOUS SERIES.

II. SERIES OF ISOGROUP COMPOUNDS

A. E. Lutskii and E. M. Obukhova (Kharkov)

Summary

The character of the differences in the majority of macro-physical properties of substances (density, viscosity, surface tension, boiling points, etc.) in the iso-group series of compounds is determined by the differences in the molecular properties. A lowering of molecular symmetry lowers the over-all effect of polarizability on the value of the macrophysical properties.

РАЗЛИЧНЫЕ МОДЕЛИ ЦЕПНЫХ ВЫРОЖДЕННО-РАЗВЕТВЛЕННЫХ РЕАКЦИЙ С ОДНИМ ПРОМЕЖУТОЧНЫМ ПРОДУКТОМ

Е. Т. Денисов

Главной особенностью цепных вырожденно-разветвленных реакций, механизм которых был открыт Н. Н. Семеновым [1], является активное участие молекулярных промежуточных продуктов в зарождении новых цепей. Принципиальные особенности таких реакций хорошо передаются их упрощенными моделями (схемами) с одним промежуточным продуктом. В научной литературе уже рассматривалось несколько таких моделей [2—5]. Представляется важным рассмотреть все теоретически возможные модели этого класса реакций и сделать обобщающие выводы о том, как механизм таких реакций связан с их кинетикой. Этому вопросу и посвящается настоящая статья. Поскольку в цепных вырожденно-разветвленных реакциях концентрация промежуточного продукта определяет как скорость расходования исходного вещества (при небольшой глубине превращения), так и скорость образования продуктов его дальнейшего превращения, то целесообразно сосредоточить внимание на кинетике накопления промежуточного продукта.

Рассматривая механизм цепных вырожденно-разветвленных реакций, сделаем следующие ограничения и допущения. Пусть исходное вещество RH цепным путем превращается в промежуточный продукт P, который один и обусловливает вырожденное разветвление цепей. Концентрация свободных радикалов в течение рассматриваемого периода реакции стационарна. Не будем принимать во внимание изменение состава радикалов по ходу реакции и воздействие продуктов реакции на концентрацию Р. Эти вопросы специально рассмотрены в работах [6, 7] и, кроме того, для начального периода реакции воздействие этих факторов на кинетику реакции невелико. Все элементарные реакции в рассматриваемых моделях протекают гомогенно, некоторые из них могут быть гетерогенными, но должны находиться в кинетической области. При таких предположениях кинетика накопления промежуточного продукта в цепной вырожденно-разветвленной реакции определяется тремя процессами: механизмом вырожденного разветвления цепей, характером обрыва цепей и способом расходования Р. В некоторых случаях важную роль играет постоянная скорость зарождения цепей w_0 .

1. Механизмы вырожденного разветвления цепей. Промежуточный продукт может распадаться на свободные радикалы мономолекулярно, как, например: ROOH \rightarrow RO· + ·OH [8], по реакции с исходным веществом RH: ROOH + RH \rightarrow RO· + H₂O + R· [8], или по реакции с кислородом: RCHO + O₂ \rightarrow RCO + HO₂· [8]. Все эти и аналогичные им реакции с точки зрения участия P в зарождении цепей можно выразить схемой

$$P \rightarrow 2r$$
. (1)

Скорость зарождения цепей по такой реакции равна $w_i = 2k_{11}$ [P]. Свободные радикалы могут образовываться по реакции с участием двух молекул P, например: $2\text{ROOH} \rightarrow \text{RO} \cdot + \text{H}_2\text{O} + \text{RO}_2 \cdot$ [8], $2\text{ CHO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{RCO} + \text{H}_2\text{O}_2$ [9], т. е. в общем случае по реакции

На границе между вырожденно-разветвленными и просто разветвленными реакциями находятся реакции с образованием цепей по механизму [10]

$$r \cdot + P \rightarrow 3r \cdot .$$
 (3)

В этом случае $w_i = 2k_{13}$ [Р] n (n — концентрация свободных радикалов). Такая же зависимость получается и при разветвлении цепей на лабильном продукте P', образующемся из P цепным путем. В такой реакции $[P'] \sim [P] n$ и $w_i \sim [P'] \sim [P] n$. Такой механизм инициирования цепей, по-видимому, осуществляется в реакции окисления циклогексана в стальном реакторе, где роль P играет циклогексанон.

 Обрыв цепей. Цепи могут обрываться в результате реакций свободных радикалов с ингибитором или со стенкой реактора (линейный обрыв):

$$r \cdot \longrightarrow$$
 молекулярные продукты, (2,1).

а также по реакции друг с другом:

$$2r \cdot \rightarrow$$
 молекулярные продукты. (2,2)

3. Расходование промежуточного продукта осуществляется в реакции окисления цепным путем по схеме

$$r \cdot + P \rightarrow K + r;$$
 (3,1)

с константой скорости $k_{\mathtt{q}}^{\mathtt{q}}$, или нецепным путем (без участия свободных радикалов), например, по мономолекулярной реакции

$$P \rightarrow K;$$
 (3,2)

 \mathbf{K} — продукты превращения, \mathbf{P} — константа скорости $k_{\mathtt{m}}.$

Наиболее простыми будут такие модели цепных вырожденно-разветвленных реакций, в которых каждый процесс (инициирование цепей, их обрыв и расходование P) представлен только одной элементарной реакцией. Таких моделей будет $3\times2\times2=12$. Разобьем все модели на две группы: группу с цепным расходованием P («и») и группу с нецепным (молекулярным) расходованием P («м»). Механизм любой модели можно передать в виде пары чисел и буквы: i,j, ц или i,j, м, где i— номер реакции инициирования цепей, j— номер реакции обрыва цепей, буквы «ц» или «м» передают характер распада P. В качестве примера рассмотрим модель 1, 2, ц (P инициирует цепи мономолекулярно, цепи обрываются квадратично, P расходуется цепным путем). Скорость накопления P вакой реакции равна

$$\frac{d[P]}{dt} = k[RH] n - k_{\pi}[P] n$$

k относится к реакции: $r \cdot + RH \rightarrow$).

Концентрация радикалов стационарна

$$\begin{split} n = \sqrt{\frac{k_{11}\left[\mathbf{P}\right]}{k_{22}}} \,, \\ \frac{d\left[\mathbf{P}\right]}{dt} = \left(k\left[\mathbf{RH}\right] - k_{11}\left[\mathbf{P}\right]\right) \sqrt{\frac{k_{11}\left[\mathbf{P}\right]}{k_{22}}} \,. \end{split}$$

Введем безразмерные переменные: безразмерную концентрацию Р:

$$\tau = k_{\mathrm{H}} \sqrt{k_{11} \pi_{\mathrm{p}} [\mathrm{RH}]/k_{22}} \cdot t;$$

езразмерную кинетически-равновесную концентрацию ${
m P}\colon \ \pi\!=\!k/k_{
m u}$ осле чего получаем уравнение

$$\frac{d\pi}{d\tau} = (\pi_p - \pi) \left(\frac{\pi}{\pi_p}\right)^{1/2}$$

и формулу для накопления Р

$$\pi = \pi_p \Big(\frac{e^\tau - 1}{e^\tau + 1}\Big)^2.$$

В табл. 1 представлены результаты такого рассмотрения всех 12 моделей, которые приводят к 9 типам кинетических уравнений для скорости накопления Р. Звездочкой отмечены модели, рассматриваемые в настоящей работе впервые. Везде $\pi = [P]/[RH]$; α , β и γ — безразмерные сочетания констант скоростей элементарных реакций (во всех случаях $\gamma \sim k_{\rm M}$); $\omega_{\rm 0}$ — безразмерная постоянная скорость инициирования цепей. В тех случаях, когда $\omega_{\rm 0}$ оказывала влияние только на начальную скорость ную по своей способности инициировать цепи. Такая замена правомочна для $\omega_{\rm 0} \ll \pi_{\rm p}$, т. е. для случаев, когда скорость инициирования цепей в начале реакции много меньше скорости вырожденного разветвления цепей в развившейся реакции.

Проанализируем полученные результаты. При цепном механизме расходования P во всех случаях, кроме модели 6, занимающей особое место, кинетика накопления P имеет следующие общие свойства. В реакции существует кинетически-равновесный предел накоплению P, к которому и стремится его концентрация. Этот предел во всех моделях выражается

через отношение констант $[P]_P = \frac{k}{k_{\pi}}[RH]$ и не зависит ни от характера вырожденного разветвления цепей, ни от w_0 . Во всех случаях реакция является самоподдерживающимся процессом: достаточно ввести в систему небольшое количество P, и процесес будет развиваться самостоятельно, не требуя постороннего инициирования цепей. Математически это выражается в том, что $d\pi/d\tau$ как функция от π всегда положительна для $0 < \pi_0 < \pi_p$, даже в случае $\omega_0 = 0$. Накопление π во всех случаях имеет S-образный вид. Скорость накопления π для моделей 1-5 можно выразить следующей общей формулой:

$$\frac{d\pi}{d\tau} = (\pi_{\rm p} - \pi) \left(\frac{\pi}{\pi_{\rm p}}\right)^m,$$

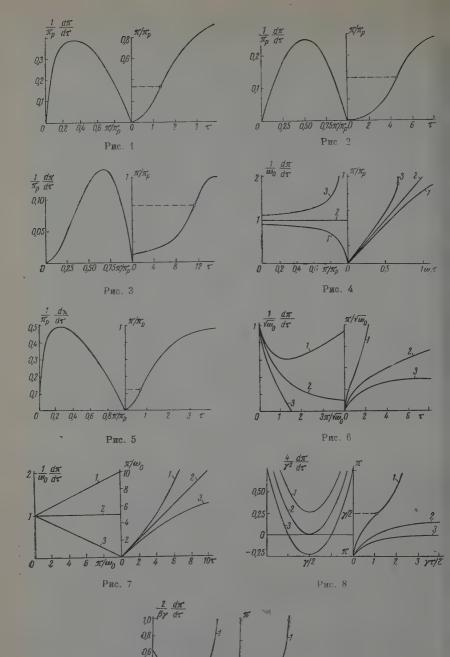
где $m={}^1/_2$, 1, 2. Модель 6 представляет особый случай цепной разветвленной реакции с разветвлением цепей на P. Если обрыв цепей преобладает над их разветвлением в ходе всей реакции $(k_{21}>2\,k_{13}\,[{\rm P}]_{\rm p})$, процесс носит стационарный характер. В обратном случае при достижении такой концентрации P, при которой $k_{21}=2k_{13}\,[{\rm P}]_{\rm p}$, процесс переходит в цепной разветвленный (на рисунке этот момент отмечен точкой).

Интересные результаты дает рассмотрение моделей с нецепным расходованием Р. Среди них только одна модель — 1, 2, м — дает привычную S-образную кинетику накопления P, концентрация которого стремится к [Р]_р. Во всех остальных моделях (8—12) кинетика накопления зависит от соотношения констант скоростей его нецепного расходования и цепного образования из RH. Если $k_{\rm m}$ достаточно мала, так, что цепное образование Р все время преобладает над его распадом, то π непрерывно растет (πр отсутствует), процесс накопления Р носит саморазвивающийся нестационарный характер. Интересно отметить, что кинстика накопления Р в этом случае в моделях 2, 2, м; 2, 1, м; 3, 1, м имеет вид «обратного» — $S(d\pi/d\tau)$ сначала уменьшается, а затем растет). Если $k_{\scriptscriptstyle M}$ достаточно велика, так что скорость распада Р преобладает над скоростью его образования, то л стремится в ходе реакции к π_p , которое зависит от ω_0 ($\pi_p \sim \omega_0$). В таких случаях процесс не является самоподдерживающимся: он нуждается в постороннем инициировании цепей. При $w_0=0\,$ P, введенный вначалов систему, расходуется, и процесс затухает. Скорость накопления P в таких случаях постепенно уменьшается: $d\pi/d\tau < (d\pi/d\tau)_{\tau=0}$. Модель 2,1, м инте-

Таблица 1 Типы кинетических уравнений для накопления промежуточного продукта в цепных реакциях с вырожденными разветвлениями

в цепных реакциях с вырожденными разветвлениями					
Модель	Механизм	Уравнение и формула	Рисунок		
	Промеж	уточный продукт расходуется цепным путем: $\pmb{\pi}_{ m p} = k/k_{ m q}$			
1	1,2	$rac{d\pi}{d au} = (\pi_{\mathrm{p}} - \pi) \left(rac{\pi}{\pi_{\mathrm{p}}} ight)^{1/2}; \ \ \pi = \pi_{\mathrm{p}} \left(rac{e^{ au} - 1}{e^{ au} + 1} ight)^{2}$	1		
2 3* 4	2,2 3,2 1,1	$ \frac{d\pi}{d\tau} = (\pi_{\rm p} - \pi) \frac{\pi}{\pi_{\rm p}}; \ \pi = \frac{\pi_{\rm p}}{Be^{-\tau} + 1}; \ B = \frac{\pi_{\rm p} - \pi_{\rm 0}}{\pi_{\rm 0}} $	2		
5*	2,1	$\frac{d\pi}{d\tau} = (\pi_{\mathrm{p}} - \pi) \left(\frac{\pi}{\pi_{\mathrm{p}}}\right)^{2}; \ln \frac{\pi \left(\pi_{\mathrm{p}} - \pi_{\mathrm{0}}\right)}{\pi_{\mathrm{0}} \left(\pi_{\mathrm{p}} - \pi\right)} + \frac{\pi_{\mathrm{p}}}{\pi_{\mathrm{0}}} - \frac{\pi_{\mathrm{p}}}{\pi} = \tau$	3		
6*	3,1	$\frac{d\pi}{d\tau} = \frac{\pi_{p} - \pi}{\pi_{p}\beta - \pi} \omega_{0}; \beta = \frac{1}{2}k_{21}k_{13}^{-1} [P]_{p}^{-1}; \omega_{0} = \frac{w_{0}}{2k_{13}[RH]^{2}};$ $1) \beta > 1; (\beta - 1) \ln \frac{\pi_{p}}{\pi_{p} - \pi} + \frac{\pi}{\pi_{p}} = \frac{1}{\pi_{p}} \omega_{0}\tau;$ $2) \beta = 1; \pi = \omega_{0}\tau;$ $3) \beta < 1; (1 - \beta) \ln \frac{\pi_{p} - \pi}{\pi_{p}} + \frac{\pi}{\pi_{p}} = \frac{1}{\pi_{p}} \omega_{0}\tau$	4		
	Про	межуточный продукт расходуется нецепным путем			
7	1,2	$\begin{split} \frac{d\pi}{d\tau} &= 2(\sqrt{\pi_{\rm p}\pi} - \pi); \ \pi = \pi_{\rm p}(1 - e^{-\tau})^2; \\ \pi_{\rm p} &= \frac{k^2k_{11}[{\rm RH}]}{k_{\rm M}^2k_{22}} \end{split}$	5		
8*	2,2	$\frac{d\pi}{d\tau} = \sqrt{\pi^{2} + \omega_{0}} - \gamma \pi; \gamma = \frac{k_{M} \sqrt{k_{22}}}{k \text{ [RH] } \sqrt{k_{12}}};$ 1) $\gamma < 1$; $\pi \approx \left\{ \frac{\omega_{0}}{2(1-\gamma)} \left(e^{2(1-\gamma)\tau} - 1 \right) \right\}^{1/2};$ 2) $\gamma = 1$; $\pi \approx \sqrt{\omega_{0}\tau_{q}}$ 3) $\gamma > 1$; $\pi \approx \left\{ \frac{\omega_{0}}{(\gamma^{2} - 1)} \left(1 - e^{-2(\gamma - 1)\tau} \right) \right\}^{1/2}$	6 1		
9* 10	3,2 1,1	$\begin{split} \frac{d\pi}{d\tau} &= \pi + \omega_0 - \gamma \pi; \gamma = \frac{k_M k_{22}}{k k_{13} \left[\text{RH} \right]}; \\ \gamma &= \frac{k_M k_{21}}{2 k k_{11} \left[\text{RH} \right]}; \\ 1) & \gamma < 1; \pi = \frac{\omega_0}{1 - \gamma} \left(e^{(1 - \gamma)\tau} - 1 \right); \\ 2) & \gamma = 1; \pi = \omega_0 \tau; \\ 3) & \gamma > 1; \pi = \frac{\omega_0}{\gamma - 1} \left(1 - e^{-(\gamma - 1)\tau} \right) \end{split}$	7		

Примечание. Рисунки 1-9 к табл. 1 см. на стр. 1970.



β/2 2 3 3 15 10 1,52π/β0 † 2 3 γε Puc. 9

0,4 0,2

Таблица 1 (продолжение)

Модель	Механизм	′ Уравнение и формула	Рисунок
11*	2,1	$\begin{split} \frac{d\pi}{d\tau} &= \pi^2 + \omega_0 - \gamma \pi; \ \gamma = \frac{k_{\rm M} k_{21}}{2k k_{12} [{\rm RH}]^2}; \ \omega_0 = \frac{w_0}{2k_{12} [{\rm RH}]^2}; \\ 1) \ \gamma^2 &< 4\omega_0; \ {\rm arc} \ {\rm tg} \frac{2\pi - \gamma}{\left(4\omega_0 - \gamma^2\right)^{1/2}} + {\rm arc} \ {\rm tg} \frac{\gamma}{\left(4\omega_0 - \gamma^2\right)^{1/2}} = \frac{\gamma}{2} \tau; \\ 2) \ \gamma^2 &= 4\omega_0; \ \pi_{\rm p} = \frac{\gamma}{2}; \ \pi = \frac{\pi_{\rm p} \tau}{1 + \pi_{\rm p} \tau}; \\ 3) \ \gamma^2 &> 4\omega_0; \ \pi_{\rm p} = \frac{\gamma - a}{2}; \ \pi = \pi_{\rm p} \frac{1 - e^{a\tau}}{A - e^{a\tau}}; \\ a &= \sqrt[4]{\gamma^2 - 4\omega_0}; \ A = \frac{\gamma - a}{\gamma + a} \end{split}$	8
12*	3,1	$\begin{split} \frac{d\pi}{d\tau} &= \frac{\omega_{0}}{\beta - \pi} - \gamma \pi; \; \beta = k_{21}/2k_{18} [\text{RH}]; \; \gamma = k_{\text{M}}/k [\text{RH}]; \\ &= 1) \; \gamma < \frac{4\omega_{0}}{\beta^{2}} \; ; \; \frac{1}{2} \ln \frac{1 + b^{2}}{b^{2} + (1 - 2\pi/\beta)^{2}} + \text{arc tg} \; \frac{1}{b} - \\ &- \text{arc tg} \; \frac{1 - 2\pi/\beta}{b} = \gamma \tau; \; b^{2} = \frac{4\omega_{0}}{\beta^{2}\gamma} - 1; \\ &= 2) \; \gamma = \frac{4\omega_{0}}{\beta^{2}}; \; \; \pi_{p} = \frac{\beta}{2}; \; \; \ln \left(1 - \frac{\pi}{\pi_{p}}\right) + \frac{\pi/\pi_{p}}{1 - \pi/\pi_{p}} = \gamma \tau; \\ &= 3) \; \gamma > \frac{4\omega_{0}}{\beta^{2}}; \; \pi_{p} \approx \frac{\omega_{0}}{\gamma \beta}; \; \; \pi = \pi_{p} \left(1 - e^{-\gamma \tau}\right); \\ &= \pi_{p} = \frac{1}{2} \left\{1 - \sqrt{1 - \frac{4\omega_{0}}{\beta^{2}}}\right\} \frac{\beta}{\gamma} \end{split}$	9

ресна тем, то при $w_0=0$ небольшие добавки P ($\pi_0<\gamma/2$) приводят к затуханию процесса; наоборот, достаточно большая добавка ($\pi_0>\gamma/2$) приводит к саморазвивающейся нестационарной реакции. Разветвление цепей на промежуточном продукте (модель 3,1, м) приводит при непрерывном росте P к цепному взрыву при $\pi=\beta$. Сравнивая теорию с опытом, следует иметь в виду, что рост π соответствует росту P только при небольших глубинах реакции; с израсходованием RH наступает такой момент, когда P тоже начинает уменьшаться, в то время как $\pi=[P]/[RH]$ продолжает расти. Модели 8-12 показывают, что кинетика цепных вырожденноразветвленных реакций весьма разнообразна в зависимости от их механизма. Оказывается, такие кинетические признаки, как самоподдерживающийся характер реакции, S-образная кинетика накопления промежуточного продукта и установление в реакции его кинетически-равновесной концентрации, в некоторых случаях могут и отсутствовать, в то время как реакция, тем не менее, является цепной вырожденно-разветвленной.

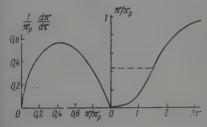
В реальных реакциях окисления отдельные процессы (вырожденное разветвление и обрыв цепей, расходование промежуточного продукта) довольно часто представлены двумя элементарными реакциями. Например, гидроперекиси могут инициировать цепи моно- и бимолекулярно, обрыв цепей в реакции может происходить как линейно, так и квадратично. Таких смешанных моделей, в каждой из которых один из процессов представлен только двумя реакциями, будет 24. Поэтому целесообразно рассмотреть только те из пих, которые наиболее часто встречаются на опыте (табл. 2).

	Табл					
Модель	Механизм	Уравнение и формула	Рисунов			
1	1+2,2,ц	$\begin{split} \frac{d\pi}{d\tau} &= (\pi_{\mathrm{p}} - \pi) \left(\alpha \frac{\pi^{2}}{\pi_{\mathrm{p}}^{2}} - \frac{\pi}{\pi_{\mathrm{p}}} \right)^{1/2}; \\ \alpha &= \frac{k_{12} \left[\mathrm{RH} \right] \pi_{\mathrm{p}}}{k_{11}}; \pi_{\mathrm{p}} = \frac{k}{k_{\mathrm{n}}}; \\ \ln \frac{B + x}{A - x} - \ln \frac{B}{A} &= \sqrt{1 + \alpha} \tau; \\ x &= \left(\alpha \frac{\pi^{2}}{\pi_{\mathrm{p}}^{2}} + \frac{\pi}{\pi_{\mathrm{p}}} \right)^{1/2} + \left(\frac{\alpha \pi}{\pi_{\mathrm{p}}} \right)^{1/2}; \\ A &= \sqrt{1 + \alpha} + \sqrt{\alpha}; B &= \sqrt{1 + \alpha} - \sqrt{\alpha} \end{split}$	10			
2*	1,1 (-2, ц	$\begin{split} \frac{d\pi}{d\tau} &= (\pi_{\rm p} - \pi) \left(\sqrt{1 + \beta \frac{\pi}{\pi_{\rm p}}} - 1 \right); \\ \beta &= 16k_{11}k_{22}k_{21}^{-2} \left[{\rm RH} \right] \pi_{\rm p}; \\ (a^3 - 1) \ln \frac{a + x}{a + 1} - (a^3 + 1) \ln \frac{a - x}{a - 1} + \\ &= 2a \ln \frac{x - 1}{\beta \pi_0 / 2\pi_{\rm p}} = a \left(a^2 - 1 \right) \tau; \\ x &= \sqrt{1 + \beta \pi / \pi_{\rm p}}; \ a &= \sqrt{1 + \beta} \end{split}$	11			
3*	1+2,2,м	$\begin{split} \frac{d\pi}{d\tau} &= \sqrt{\alpha \pi^2 + \pi} - \gamma \pi; \ \alpha_i^2 = k_{12}[\text{RH}]/k_{11}; \\ \gamma &= k_{\text{M}} k^{-1}/(k_{11}^*[\text{RH}] \cdot \hat{k}_{22}^{-1})^{1/2}; \\ 1) \ \gamma &< \sqrt{\alpha}; \ \ln^*[4] + (2\sqrt{\alpha} \cdot x) + \frac{2\gamma}{\sqrt{\alpha} - \gamma} \\ &\qquad \times \ln^*[4 - x(\sqrt{\alpha} - \gamma)] = *\theta;; \\ x^* &= \sqrt[3]{\sqrt{\alpha} \pi^2 + \pi} + \sqrt{\alpha} \pi; \ \theta = (\sqrt{\alpha} + \gamma) \tau; \\ 2) \ \gamma &= \sqrt{\alpha}; \ \ln(4 + 2\sqrt{\alpha} x) + 2\sqrt{\alpha} x = \theta; \\ 3) \ \gamma &> \sqrt{\alpha}; \ \pi_p = (\gamma^2 - \alpha)^{-1}; \\ \ln(4 + 2\sqrt{\alpha} x) - \frac{2\gamma}{\gamma - \sqrt{\alpha}} \ln[4 - x(\gamma - \sqrt{\alpha})] = \theta \end{split}$	12			
4*	1,2,ц+м	$\begin{split} \frac{d\pi}{d\tau} &= 2\left\{ \left(1 - \frac{\pi}{\pi_{\rm H}}\right) \sqrt{\pi_{\rm M} \pi} - \pi \right\}; \pi_{\rm H} = \frac{k}{k_{\rm H}}; \\ \pi_{\rm p} &= \pi_{\rm H} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \frac{\pi_{\rm H}}{\pi_{\rm M}} \left(1 - \sqrt{1 + 4\pi_{\rm M}/\pi_{\rm H}}\right) \right\}; \\ \pi_{\rm M} &= \frac{k^2 k_{\rm H} \left[{\rm RH}\right]}{k_{\rm M}^2 k_{22}}; B = \frac{\sqrt{1 + 4\frac{\pi_{\rm M}}{\pi_{\rm H}} - 1}}{\sqrt{1 + 4\frac{\pi_{\rm M}}{\pi_{\rm H}} + 1}}; \\ \pi &= \pi_{\rm p} \left(\frac{1 - e^{-\tau}}{1 + B e^{-\tau}}\right)^2 \end{split}$	13			

II римечание. Рисунки 10--14 к табл. 2 см. на стр. 1973.

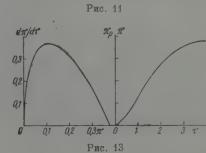
Таблица 2 (продолжение)

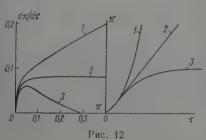
Модель	Механизм	Уравнение и формула	Рисунон
5*	1,1,ц+м	$\begin{split} \frac{d\pi}{d\tau} &= (\pi_{\pi} - \pi) \left(\frac{\pi}{\pi_{\pi}} + \omega_{0} \right) - \gamma \pi; \ \pi_{\pi} = \frac{k}{k_{\pi}}; \\ \gamma &= \frac{i1}{2} k_{M} k_{21} k_{11}^{-1} k^{-1} [RH]^{-1}; \ \omega_{0} = \frac{w_{0}}{2k_{11} [RH] \pi_{\pi}}; \\ 1) \gamma &< 1 - \omega_{0}; \ \pi_{p} = \pi_{\pi} (1 - \gamma); \ \pi = \frac{\pi_{0} e^{(1 - \gamma)\tau}}{1 + \frac{\pi_{0} e^{(1 - \gamma)\tau}}{\pi_{\pi} (1 - \gamma)}}; \\ 2) \gamma &= 1 - \omega_{0}; \ \pi_{p} = \pi_{\pi} \sqrt{\omega_{0}}; \ \pi = \pi_{p} \frac{e^{2\tau} - 1}{e^{2\tau} + 1}; \\ 3) \gamma &> 1 - \omega_{0}; \ \pi_{p} \approx \frac{\pi_{\pi} \omega_{0}}{\gamma - 1 + \omega_{0}}; \\ \alpha &= \left(1 + \frac{4\omega_{0}}{\gamma - 1 + \omega_{0}}\right)^{1/z}; \\ \pi &= \pi_{p} \frac{e^{2\tau} - 1}{e^{2\tau} + 4}; \ A - \frac{a + 1}{a - 1} \end{split}$	14



 $Q_{3} = \frac{1}{\pi_{p}} \frac{d\pi}{d\tau}$ $Q_{2} = \frac{1}{\sqrt{4}} \frac{d\pi}{d\tau}$ $Q_{3} = \frac{1}{\sqrt{\pi/\tau_{p}}} \frac{d\pi}{d\tau}$ $Q_{4} = \frac{1}{\sqrt{4}} \frac{\pi/\tau_{p}}{\sqrt{4}}$ $Q_{5} = \frac{1}{\sqrt{4}} \frac{\pi/\tau_{p}}{\sqrt{4}}$

Рис. 10





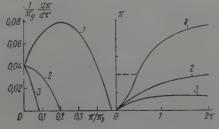


Рис. 14

Выводы

1. Рассмотрены все теоретически возможные модели цепных вырожденно-разветвленных реакций с одним промежуточным продуктом Р,

образующимся из исходного вещества ценным путем.

2. Кинетика накопления Р имеет S-образный вид только при его цепном расходовании и в случае нецепного расходования при образовании свободных радикалов из Р по реакции первого порядка и их квадратичном обрыве.

3. Для различных моделей с нецепным расходованием Р характерно следующее. При медленном расходовании Р его накопление носит самоускоряющийся нестационарный характер. Быстрое расходование Р приводит к стационарному протеканию реакции, которая при этом нуждается в постороннем источнике свободных радикалов.

Академия наук СССР Институт химической физики Поступила 30. XII. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимиздат, 1934.

Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимиздат, 1934.
 Н. С. Ениколопин, Ж. физ. химии, 30, 769, 1956.
 Е. Т. Денисов и Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии, 31, 1266, 1957.
 Е. Т. Денисов, Ж. физ. химии, 33, 1198, 1959.
 Д. Г. Кнорре, В. Л. Пикаева, Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии, 34, 2669, 1960.
 Е. Т. Денисов, Ж. физ. химии, 31, 1481, 1957.
 Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 2100, 1959.
 Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова и Н. М. Эмануэль, Успехи химии, 26, 416, 1957.
 Е. Т. Денисов, Докл. АН СССР, 130, 1055, 1960.
 В. В. Воеводский и В. И. Веденеев, Докл. АН СССР, 106, 679, 1956.

1956.

VARIOUS MODELS OF DEGENERATE BRANCHING CHAIN REACTIONS WITH ONE INTERMEDIATE

E. T. Denisov (Moscow)

Summary

A discussion has been made of all possible models of degenerate branching chain reactions with a single intermediate P. Formulas have been derived for the rate of accumulation of P. General relationships have been established between the mechanism of reaction and the rate of P accumulation. The various types of kinetic curves for P accumulation have been classified.

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ПЛАСТИНЧАТОМ ЭЛЕКТГОДЕ ПРИ СОЧЕТАНИИ ХИМИЧЕСКОЙ И КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИЙ В УСЛОВИЯХ ВЫНУЖДЕНЬОЙ КОНВЕКЦИИ

Л. П. Холпанов

Одним из важных факторов, повышающих скорость электрохимичесжих реакций, является проведение электролиза в потоке электролита. Если поток электролита, движущийся под действием приложенной извне силы, обтекает продольно электрод в виде гладкой пластинки, то рассчитать скорость электрохимической реакции можно при помощи решения уравнения вынужденной конвекции. Для случая электголиза в условиях, когда поляризация имеет природу чисто концентрационную, решение такой задачи получено в работе [1]. Однако весьма частым случаем электродной реакции является также электролиз, когда концентрационная поляризация сочетается с химической. Расчет такой реакции представляет теоретический интерес; теория расчета ее дана в работе [2]. В настоящей работе, как и в [2], электродную реакцию рассматриваем как консекутивную, причем объемный перенос вещества и его разряд рассматриваем как последовательные стадии. При стационарности режима скорости указанных стадий равны, что означает равенство сил тока этих последовательных стадий. Пользуясь этим, силу тока на поверхности электрода при химической и концентрационной поляризациях дважды выгажаем: сначала по формуле для химической поляризации, затем по формуле для концентрационной поляризации. Плотность тока при химической поляризации определяется из известного в кинетике электронных процессов

$$\frac{i}{zF} = k \left(a^n\right)_{y=0} \exp\left(-\frac{A_{\circ \varphi}}{RT}\right) \text{ или } c_{y=0} = \left(\frac{i}{zFkf^n \exp\left(-A_{\circ \varphi}/RT\right)}\right)^{1/n}, \quad (1)$$

тде a — активность реагирующего вещества, k — коэффициент пропорциональности, $A_{\text{эф}}$ — эффективная энергия активации электродного процесса, f — коэффициент активности.

Естественно, что активность расходуемого вещества у поверхности электрода меньше, чем в толще раствора. При стационарности процесса нехватка расходуемого вещества восполняется за счет диффузии, миграции и вынужденной конвекции можно записать так:

$$v_x \frac{\partial c}{\partial x} + v_y \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2},$$
 (2)

 $_{ ext{--}3}$ десь $extbf{\emph{v}}_x$ и $extbf{\emph{v}}_y$ удовлетворяют уравнению неразрывности

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0. {3}$$

Обозначим скорость течения электролита вдали от электрода через U_0 . Предположим, что ширина b и длина h пластинки велики по сравнению с толщиной пограничного слоя. В этом случае пластинку можно рассматривать как полубесконечную. Пусть x — расстояние от переднего края иластинки, y — расстояние по нормали к поверхности пластинки.

Считаем, что распределение концентрации участвующего в электродной

реакции вещества зависит только от х и у.

Первым граничным условием примем уравнение (4). При большом объеме раствора можно принять в качестве второго граничного условия постоянство концентрации при большом удалении от поверхности электрода, т. е.

$$c = c_0 \text{ при } y \to \infty. \tag{4}$$

Для решения уравнения (2) с граничными условиями (1) и (4) введем безразмерную величину

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{U_0}{\mathbf{v}_x} \right)^{1/2} y \tag{5}$$

и функцию тока

$$\psi = (vU_0x)^{1/2} f(n). \tag{6}$$

Тогда компоненты скорости соответственно будут:

$$v_x = \frac{1}{2} U_0 f \quad (\eta), \tag{7}$$

$$v_y = \frac{1}{2} \left(\frac{U_0 v}{x} \right)^{4/2} [\eta f'(\eta) - f(\eta)],$$
 (8)

здесь ƒ (η) удовлетворяет уравнению

$$\frac{d^3f(\eta)}{d\eta^3} + f(\eta) \frac{d^3f(\eta)}{d\eta^2} = 0. \tag{9}$$

Граничные условия уравнения (9) будут:

$$f(\eta) = f'(\eta) = 0$$
 при $\eta = 0$ и $f'(\eta) = 2$ при $\eta \to \infty$. (10)

Решение уравнения (9) с граничными условиями (10) дается в виде ряда:

$$f(\eta) = \frac{a\eta^2}{2!} - \frac{a^2\eta^5}{5!} + \frac{11a^3\eta^5}{8!} - \frac{375}{11!}a^4\eta^{11},\tag{11}$$

где а, как определено в [4], равна 1,32824.

Если положыть

$$c = c_{y=0} - (c_{y=0} - c_0) \theta (\eta)$$
 (12)

и учесть (5), (6), (7) и (8), то уравнение (2) примет вид:

$$\frac{d^2\theta}{d\eta^2} + \Pr f(\eta) \frac{d\theta}{d\eta} = 0.$$
 (13)

Граничные условия, которым удовлетворяет функция θ (η), принимая во внимание (1), (4) и (5), будут:

$$\theta (\eta) = 0 \text{ mpm } \eta = 0, \tag{14}$$

$$\theta (\eta) = 1 \text{ при } \eta \to \infty. \tag{15}$$

При этих граничных условиях решение уравнения (13) имеет вид:

$$\theta(\eta) = \frac{\int_{0}^{\eta} \exp\left[-\Pr\left(\int_{0}^{t} f(\xi) d\xi\right) dt}{\int_{0}^{\infty} \exp\left[-\Pr\left(\int_{0}^{t} f(\xi) d\xi\right) dt}\right] dt}.$$
(16)

В интегралы числителя и знаменателя вошла функция, данная рядом (11). При вычислении интеграла в (16) ограничимся ее первым членом. Тогда функция θ (η) в (16) запишется так:

$$\theta\left(\eta\right) = \frac{(0.22 \operatorname{Pr})^{3/4}}{0.89} \int_{0}^{\eta} \exp\left[-\operatorname{Pr} \int_{0}^{t} f\left(\xi\right) d\xi\right] dt. \tag{17}$$

Теперь, подставив выражение (17) в формулу (12) для распределения концентрации электролита около пластинчатого электрода, получим:

$$c(x, y) = c_{y=0} - (c_{y=0} - c_0) \frac{(0.22 \text{ Pr})^{1/2}}{0.89} \int_{0}^{1/2} \exp(-0.22 \text{Pr} \, \xi^3) d\xi.$$
 (18)

С другой стороны, плотность тока на поверхности пластинчатого элекгрода можно выразить так:

$$\frac{iU_1}{zF} = D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0},\tag{19}$$

где U_i — число переноса.

Тогда

$$\frac{iU_i}{zF} = D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = -(c_{y=0} - c_0) \frac{0.34 D \sqrt{U_0}}{\sqrt{vx}} \left(\frac{v}{D}\right)^{1/2}. \tag{20}$$

Имея в виду обозначения (1), выражение (20) перепишется так:

$$\frac{iU_{i}}{zF} = -\frac{\left[\left(\frac{i}{zFkf^{n}\exp\left(-A_{a\phi}/RT\right)}\right)^{1/n} - c_{0}\right]0,34\sqrt{U_{0}}D}{\sqrt{v_{x}}}\left(\frac{v}{D}\right)^{i/z}.$$
 (21)

Из выражения (21) можно определить плотность тока на пластинчатом электроде в условиях его продольного обтекания электролитом при любом порядке реакции n:

$$\ln i = \ln i_{\rm R} + n \ln (1 - i/i_{\rm npeg})$$
 (22)

где $i_{\text{к}} = ZFk a_0^n \exp{(-A_{\partial \Phi}/RT)}$.

Пользуясь формулой (22), можно определить порядок реакции методами, изложенными в [2].

Применяя формулу биноминального разложения, (22) примет вид:

$$1/i = 1/i_{\text{R}} + n/i_{\text{пред}}.$$
 (23)

Для простоты найдем плотность тока на пластинчатом электроде при одновременном течении химической и концентрационной поляризаций, когда порядок реакции равен n=1. Положив в (21) n=1, получим

$$i = \frac{zFc_0}{U_i (vx)^{1/2}} + \frac{1}{fk \exp\left(-\frac{A_{\partial \Phi}}{RT}\right)}$$
(24)

По формулам (22) и (24) можно определить плотность тока при электромизе в условиях сочетания химической и концентрационной поляризаций. В то же время полученный результат поясняет характер данного решения. Видно, что знаменатель дроби формулы (24) состоит из двух слагаемых, причем каждое слагаемое имеет свой определенный смысл. Так, если скорость электродной реакции лимитируется только недостачей реагирующего вещества, т. е. поляризация имеет чисто концентрационную природу (эффективная энергия активации мала), то первое слагаемое намногобольше второго и последним можно пренебречь. В этом случае получаем формулу В. Г. Левича [1]. Плотность тока в этом случае зависит от скорости движения электролита в степени 0,5. И, напротив, если электролизанией (эффективная энергия активации такого процесса велика), то второе слагаемое намного больше

первого, которым можно пренебречь. Плотность тока в этом случае перестает зависеть от скорости движения электролита.

Наконец, следует указать, что данный теоретический метод позволяет наметить новый простой изотермический путь определения эффективной энергии активации. Действительно, из формулы (24) величина эффективной энергии равна:

$$\exp\left(-\frac{A_{\text{ap}}}{RT}\right) = \frac{1}{kf} \frac{i}{\left(zFc_0 - \frac{iU_i(vx)^{\frac{1}{2}}}{0.34 DU_0^{\frac{1}{2}} Pr^{\frac{1}{2}}}\right)}.$$
 (25)

Как видпо из (25), энергию активации электродного процесса можно вычислить, зная только легко определяемые экспериментальные величины,

Выражаю благодарность проф. С. В. Горбачеву за интерес и внимание к данной работе.

Выводы

- 1. На основании ранее предложенного теоретического метода расчета [2] скорости электрохимических реакций при совместном течении химической и концентрационной поляризаций получено выражение для плотности тока на поверхности пластинчатого электрода в условиях вынужденной конвекции.
- 2. Предложена формула, позволяющая определять эффективную энергию активации электрохимического процесса на пластинчатом электроде в рассматриваемых условиях.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила 4.1.1960

ЛИТЕРАТУРА

В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, 1952.
 Л. П. Холпанов, Ж. физ. химни, 35, 1567, 1961; С. В. Горбачев, И. И. Арямова, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 32, 1961.
 Н. А. Изгарышев, С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохимии, Госхимиздат, 1951.
 Тöpfer, Z. Math. und Physik, 66, 397, 1912.

THEORY OF ELECTROLYSIS ON A PLATE ELECTRODE DURING COMBINED CONCENTRATION AND CHEMICAL POLARIZATION UNDER CONDITIONS OF FORCED CONVECTION

L. P. Kholpanov (Moscow)

Summary

Based on a previously proposed method [2] of calculating the rate of electrochemical reactions during the simultaneous occurrence of chemical and concentration polarization an expression has been derived for the current density at the surface of a plate electrode under forced convection conditions. A formula has been proposed permitting the effective activation energy of the electrochemical process on a plate electrode under the specified conditions to be determined.

О ГОРЕНИИ ПЕНТАЭРИТРИТТЕТРАНИТРАТА

К. К. Андреев и П. П. Попова

В отношении способности к горению и некоторых зависимостей последнего пентаэритриттетранитрат (тэн) отличается от других изученных в этом отношении нитроэфиров, близких к нему по составу и термохимичес-

ким характеристикам.

Так, в стеклянной трубке тэн не горит при атмосферном давлении даже при днаметре заряда $18 \, \text{мм}[1]$, в то время как нитрогликоль и метилнитрат горят в трубках диаметром всего $2 \, \text{мм}$. Устойчивое горение тэна при комнатной температуре наблюдалось ($d=6 \, \text{мм}$) лишь начиная с $16 \, \text{атм}$. При этом скорость горения пропорциональна давлению и относительно мала; при $30 \, \text{атм}$ она составляет $\sim 0.6 \, \text{г/см}^2 \cdot \text{сек}$, в то время как желатинированный нитрогликоль горит при этом давлении со скоростью ~ 0.9 , а желатинированный нитроглицерин — даже со скоростью $\sim 2.6 \, \text{г/см}^2 \cdot \text{сек}$. Таким образом, способность тэна к горению гораздо меньше, чем нитроглицерина или нитрогликоля.

Далее, при горении тэна выше 16 *атм* пе наблюдалось двух пламен — первичного и вторичного, которые типичны для горения нитрогликоля

и дигликольдинитрата в интервале давлений от ~10 до 50 атм.

Своеобразной особенностью горения тэна, установленной в настоящей работе, является его затухание, наступающее уже при умеренном повышении давления. Подобное затухание изучено до сего времени только для нескольких жидких взрывчатых веществ [2]. По достижении некоторой критической скорости происходит нарушение нормального режима горения жидкости, обусловленное турбулизацией его фронта. При повышенных давлениях эта турбулизация приводит к сильному увеличению скорости горения, при низких -- наблюдается затухание горения. Возможность подобных явлений для твердых взрывчатых веществ не была установлена, если не считать отдельных наблюдений, сделанных для нитроманнита. Однако в принципе ее нельзя было считать исключенной, если речь идет о плавящемся веществе, подобном тэну. Т. кип. тэна достаточно высока: 270° [3], а т. пл. 140°; это означает, что к поверхности горящей жидкости должен придегать слой расплава тем более толстый, чем ниже давление, под которым идет горение. Оценка толщины расплавленного слоя по формуле Михельсона дает ~ 0.5 мм при атмосферном давлении. Поскольку, однако, толщина этого слоя относительно мала, то реальность развития турбулентности в нем с соответствующими последствиями можно было установить лишь экспериментально.

Выяснение причин всех упомянутых особенностей горения тэна и было

задачей настоящей работы.

Экспериментальная часть

Опыты по горению подпрессованного ($\rho=1,25-1,30~e/cm^3$) тэна ири постоянном давлении проводились в интервале от 16 до 750 amm^* . Их результаты, представленные на рис. 1, показывают, что скорость остается пропорциональной давлению в интервале 16-750~amm. $u_{\rm M}==0,0193~p$ (скорость выражена в e/cm^2 сек, давление — в $\kappa e/cm^2$). Двухиламенного горения при этом не обнаруживается (рис. 2). Обращает

^{*} Опыты от 150 до 750 атм были проведены А. П. Глазковой.

на себя внимание яркое свечение у фронта, интенсивность которого затем резко падает, так что на оригиналах снимков у фронта видна отчетливо ограниченная светлая полоса.

Определение содержания окиси азота в газообразных продуктах горения тэна при 16 *ат.м.* показало, что оно не превосходит 0,001%. Это озна-

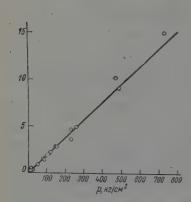


Рис. 1. Зависимость скорости горения тэна от давления

чает, что пламя, наблюдаемое при $p \geqslant 16$ атм, соответствует завершенному горению, так как при горении только с первичным пламенем обычно значительная часть азота получается выде окиси. Отсюда следовало, что если тэн способен гореть с первичным пламенем и двухиламенно, то область этого горения по давлению лежит ниже 16 атм.

Исходя из естественного предположения, что отсутствие горения ниже 16 атм при диаметре заряда около 7 мм связано с большим значением критического диаметра для горения тэна, мы поставили опыты при низких давлениях, применяя, с одной стороны, заряды больших диаметров, а с другой, поскольку использование больших зарядов при лабораторных опытах по горению нежелательно по соображениям безопасности, — при по-

вышенных начальных температурах. Эти опыты подтвердили, что при атмосферном давлении тэн в стеклянных трубках (s=1,2 мм) при плотности 1,20 s/cм³ действительно способен к устойчивому горению, но критический диаметр велик: 30 мм; скорость горения* при этом

составляет 0,023 г/см²·сек, при диаметре 26 мм горение уже не распространяется.

Горение может наблюдаться, как это было установлено ранее, и при меньших диаметрах, если повысить начальную температуру. Так при диаметре трубки 6 мм тэн устойчиво горит при 97—98°. Анализ

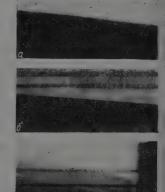


Рис. 2. Снимки на фоторегистре горения тэна и нитрогликоля. a при 16 amm, u=0,23 cm/cen; 6 при 87 amm; u=1,03 cm/cen; e— нитрогликоль при 16 amm, u=0,38 cm/cen

газов в этих условиях показал, что они содержат 38—40% NO. Иными словами, горение идет без вторичного пламени и последнее следовалобы искать в интервале 1—16 атм. При соответствующих опытах былооднако, обнаружено, что в тех условиях, в которых горение при атмо-

^{*} Любопытно, что эта скорость соответствует и даже несколько превышает ту, которая получается экстраполяцией на 1 amм прямой u=f(p), полученной для интервала давлений 16-750 amм; в то же время горение при 1 amm идет из-за незаверменности превращения с гораздо меньшим тепловым эффектом, чем при 16-750 amм.

сферном давлении распространяется *, оно утрачивает эту способность при больших давлениях. Так, при 100° в трубках диаметром 7 мм горение не распространялось при давлениях 1,5; 3; 5; 6; 13 атм. Чтобы убедиться, что отсутствие горения при давлениях между 1 и 16 атм не связано с дефектами воспламенения, были поставлены опыты, при которых горение (при 20°) начипалось при давлении, лежащем выше интервала отсутствия способности к горению, а затем медленно понижалось. По достижении 10 атм горение затухало **. Аналогичным образом, если при атмосферном давлении поджечь тэн, нагретый до 100°, в замкнутом сосуде, так что давление при горении растет, то при 2 атм происходит затухание ***.

Эти опыты были проведены в трубках малого диаметра. На течение в них горения, особенно столь медленного, как горение тэна, накладывается влияние теплообмена со стенками. В этом легко было убедиться, проводя опыты при разных диаметрах трубки и различной толщине ее стенок. Данные опытов (таблица) показывают, что, увеличивая диаметр

Результаты опытов по горению тэна в стеклянных трубках различного диаметра и толщины етенки; р = 1 amm, $t=97^\circ$

Диаметр тр у бки, мм	Толщина стенки s, мм	Скорость горения и _м , г/см²-сек	и _м , ср, г/см²•сек	Диаметр, трубки, мм	Толщина стенки s, мм	Скорость горения и _м , э/см²-сек	u _M , cp, r/cm²·cer
$7,2 \atop 7,3 \atop 7,2$ $7,2$	0,8	0,058 0,054 0,056	0,056	$\begin{bmatrix} 10,5\\10,3 \end{bmatrix}$ 10,4	1,14	не горит не горит 0,030	
${11,5 \atop 11,3}$	0,7	0,034 0,033	0,034	30 } 30	1,2	0,031	0,031
13,5	0,7	0,034	0,034	в глице	эрине		
$\binom{11,1}{11,3}$ 11,2	0,3	0,0256 0,0254	0,026	7,6	0,9	не горит	

трубки, наблюдаем уменьшение скорости горения; значительное увеличение толщины стенки делает невозможным горение, так же как и помещение трубки вместо воздуха в жидкость (глицерин). Все это показывает, что в данных условиях разогрев тэна газообразными продуктами горения производится не только пепосредственно, но отчасти также через стенки трубки. Чтобы уменьшить это побочное влияние и подтвердить, что верхний предел давления при горении тэна является для него характерным, опыты были частично повторены в трубках большего диаметра, что, кстати, позволило провести их не при повышенной, а при комнатной температуре. Эти опыты подтвердили ту картину горения в отношении влияния на него давления, которая описана выше.

Затухание горения твердого тэна при повышении давления, по-видимому, следует приписать нарушению распределения температуры в расплавленной части прогретого слоя. Это нарушение может быть связано с началом автотурбулизации в ней по Ландау. Если это объяснение правильно, то возмущение нормального горения должно было проявляться и при горении расплавленного тэна. С этой целью и были поставлены соответствующие опыты. Проведение их было тем более целесообразно, что

^{*} Своеобразно протекало горение в бомбе с незакрытым вентилем. Тои $(d=-30~mm,\,t=20^\circ)$ зажигался при атмосферном давлении; когда давление поднималось до $\sim 2.5~amm$, горение затухало. Вследствие истечения газов через вентиль давление падало, и тэн вновь (воспламеняющая спираль не была выключена) воспламенялся, затухал, и это повторялось песколько раз. Таким образом, осуществлялась своеобразная авторегулировка давления при горении, а следовательно, и скорости последнего.

него. ** При поджигании в аналогичных условиях тэна при 100° затухание наблюдалось при уменьшении давления до 8 и 10 *атм*.

^{***} Горение распространнется и при давлениях, меньших атмосферного, — вплоть до 300 мм в данных условиях; при 100 мм тэн не горел.

скорость, по достижении которой прекращалось горение твердого тэна. была в несколько раз ниже критической по Ландау. Правда, и при затухании горения жидких взрывчатых веществ нитроглицерина и раствора его в нитроклетчатке и дигликольдинитрате соответствующие скорости горения были ниже расчетных критических [2], но разница была не столь большой, как в случае тэна.

Трубочка небольшого диаметра с тэном помещалась в нагретый глицерин, чтобы обеспечить быстрый прогрев и расплавление, так как выше температуры плавления уже идет заметное разложение. Из-за большого теплоотвода во вне скорость горения меньше, чем в окружении газа *.

На рис. З приведены значения скорости горения при разных давлениях. Скорость растет приблизительно пропорционально давлению; при 8,2—9 *атм* горение идет уже на пульсирующем режиме. При опытах с



Рис. 3. Зависимость скорости горения жидкого тэна при 140° от давления, зачерненный кружок означает совпадающие даниме двух параллельных опытов

тэном, желатинированным растворением в нем 2% полиметилметакрилата. скорость горения при 1 атм и 140° (0,13 см/сек) значительно больше, чем нежелатинированного тэна, но медленнее растет с давлением, и горение переходит на пульсирующий режим при большем давлении — между 9 и 13 атм.

Таким образом, эти данные подтверждают появление возмущения горепия жидкого тэпа при умеренно повышенном давлении. То, что это давление лежит на несколько атмосфер выше, чем давления затухания при горении твердого тэна, может быть отчасти связано с меньшей скоростью горения в глицегине, чем в атмосфере азота. Помимо этого, турбулизация в прогретом слое начинается, по-видимому, раньше, чем она проявляется в виде явного, видимого на глаз изменения режима и скорости горения. При горении же, идущем вблизи предельных условий теплопотерь, уже эти начальные стадии возмущения фронта оказываются достаточными. чтобы вызвать его затухание. Неудивительно также и то, что турбулизация в случае горения жидкости приводит к увеличению скорости горения, а не к его затуханию. Это следует связать с большим теплосодержанием расплавленного тэна по сравнению с твердым, а также с повышенной температурой опыта. Известно, что горение нитроглицегина в определенной области давления затухает при комнатной температуре, а при 100° турбулизация переводит его на пульсирующий режим.

При опытах по горению расплавленного тэна наблюдалось и двухпламенное горение. Вторичное пламя, напоминающее по интенсивности и цвету пламя нитрогликоля, появлялось при 7—8 атм и держалось на расстоянии около 2 см от поверхности жидкости.

Отсутствие двух раздельно различимых пламен при гогении твердого тэна уже при 16 *атм* указывает на то, что расстояние между пламенами гораздо быстрее уменьшается с давлением, чем для нитрогликоля или этиленгликольдинитгата.

Результаты опытов дают ответ и на вопрос о том, приводит ли турбулизация фронта при горении твердого плавящегося взрывчатого вещества в случае тэна к тому сильному увеличению скорости горения, которое наблюдается для жидкостей. Скорость горения жидкого тэна уже при 10~amm достигает $5~cm/ce\kappa$, твердый же тэп, правда, при комнатной темпе-

^{*} При 1—9 amm твердый тэн (d=7 mm) прн 97° не горит, если трубочка помещена в глицерин; при 16 amm скорость горения в глицерине была на \sim 0,1 меньше, чем в атмосфере азота; при меньших давлениях, т. е. больших временах горения, эта разница естественно должна быть больше.

ратуре, горит при 16 атм с гораздо меньшей скоростью, равной всего),23 см/сек. Таким образом, увеличение скорости горения твердого тэна за счет турбулизации, если оно и имеет место, во всяком случае, несравненно меньше, чем для жидкого. Это естественно объяснить тем, что при 16 атм расплавленный слой при горении тэна очень тонок, поскольку корость горения значительна; по расчету он составляет всего 0,05 мм — в десять раз меньше, чем при атмосферном давлении.

Выше отмечалось, что при комнатной температуре способность к горению и скорость его у тэна гораздо меньше, чем у нитрогликоля. Чтобы сравнить их скорости горения в сопоставимых условиях, опыты были проведены при 140° в трубочках, погруженных в глицерин. Скорость горения нитрогликоля 0,055, тэна — 0,04 см/сек, разница между массовыми скоростями еще меньше. Горение тэна при 6—8 атм переходит на турбулентный режим, нитрогликоль при 9 атм также горит уже с большой скоростью *. Таким образом, большое различие, имеющееся в этом отношений при комнатной температуре, между тэном и нитрогликолем исчезает, если сравнивать оба вещества в одинаковом (жидком) агрегатном состоянии.

Это совершенно аналогично тем соотношениям, которые наблюдаются при сопоставлении скоростей медленного термического распада. При 120° , когда тэн находится в твердом состоянии, он разлагается гораздо медленнее, чем нитрогликоль; выше 140° , напротив, скорость распада тэна становится несколько больше (при 150°, например, в 1,5 раза) скорости распада нитрогликоля. Таким образом, и отличия тэна в отношении способности к горению, а также величины скорости последнего, равно как в отношении стойкости по сравнению с нитроглицерином и нитрогликолем, обусловлены в основном не различиями в химическом строении, а прежде всего разницей в агрегатном состоянии. Относительно высокая химическая стойкость тэна и относительно низкая способность его к горению, наблюдающиеся при комнатной и умеренно повышенных температурах, объясняются тем, что тэн в этих условиях находится в твердом агрегатном состоянии; при переходе к жидкому состоянию эти разтичия исчезают. Теория Ландау предсказывает значения скорости, при которых за счет оттока газообразных продуктов горения наступает автотурбулизация поверхности горящего жидкого взрывчатого вещества в зависимости от физических его свойств и характеристик продуктов горения, причем для метилнитрата, нитрогликоля и нитроглицерина экспериментальные значения критической скорости согласуются с расчетными.

Представляло интерес провести соответствующее сопоставление и для тэпа. Пульсирующее горение жидкого тэпа наблюдается при 8,2 атм. Экстраполяция зависимости u=f(p) на это значение дает $u_{\rm M, Rp}=0,55$ г/см²·сек. Для расчета критической скорости полагаем, что плотность газообразных продуктов горения соответствует таковой для метилнитрата, т. е. равна $1,93 \cdot 10^{-4}$ г/см³; плотность расплавленного тэна при 140° равна 1,45 г/см³. Расчетное значение P/M составляет 1,68.

Критическая скорость $u_{\rm m}=7.91~P/M~\rho_{\rm p}^{^{1/2}}\rho_{\rm H}^{^{6/4}};~u_{\rm m}=7.91\cdot 1.68(8.2\cdot 1.93\times 10^{-4})^{^{1/2}}\cdot 1.45^{^{6/4}}\cong 0.84~e/cm^2\cdot cer.$

Сопоставление данных опыта и расчета показывает, что возмущение горения наступает несколько раньше, чем достигается теоретическое значение критической скорости. Возможно, это связано с тем, что жидкий тэн выше температуры плавления уже разлагается с заметной скоростью, которая в поверхностной части прогретого слоя при температуре кипения тэна, особенно при повышенных давлениях, велика. В согласии с этими соображениями, опыты показали, что скорость горения жидкого тэна быстро растет с температурой.

Существование верхнего предела по давлению при горснии твердого

^{*} В обычных условиях опыта (трубочка с взрывчатым веществом находится в азоте) горение питрогликоля при 100° переходит на турбулентный режим по данным И. А. Терешкина, уже начиная с 6 amm.

тэна представляет интерес и в связи с вопросом о возможности перехода этого горения во взрыв. Если возникло горение больших масс тэна и давление имеет возможность повыситься до критического, то это должно привести к затуханию. Однако после затухания остается и даже утолщается прогретый слой, в котором продолжается экзотермическое разложение. Кроме того, возможен дополнительный подогрев от нагревшихся при горении окружающих предметов. В результате может произойти вспышка значительного количества взрывчатого вещества, которая может привести к взрыву всего тэна, особенно если он находится в порошкообразном состоянии при небольшой плотности и возможно проникновение горячих продуктов горения в глубь порошка.

Выволы

1. Тэн характеризуется относительно низкой способностью к горению, показателем которой является большой критический диаметр, при атмосферном давлении равный ~ 30 мм (для нитроглицерина и нитрогликоля в аналогичных условиях < 2 мм). Мала также его скорость горения, составляющая при атмосферном давлении 0,023 г/см² · сек (нитроглицерин 0.28, нитрогликоль $0.043 \ e/cm^2 \cdot cek$).

2. Обе эти особенности определяются тем, что тэн при комнатной темнературе находится в твердом агрегатном состоянии; в виде расплава тэн

по скорости горения близок к нитрогликолю.

3. При горении твердого тэна наблюдается не только минимальный предел давления, ниже которого горение не распространяется из-за превышения теплоотвода во вне над теплоприходом, но и верхний предел, лежащий при комнатной температуре около 2 атм. Существование этого последнего предела, по-видимому, связано, с автотурбулизацией жидкой части прогретого слоя, приводящей к чрезмерному теплоотводу в глубь вещества. При горении расплава тэна отчетливая пульсация, ведущая в этом случае к спльному увеличению скорости горения, наблюдается при несколько большем давлении (6-8 атм).

4. Самопроизвольное затухание при повышении давления в случае горения больших масс тэна при известных предпосылках может способ-

ствовать переходу этого горения во взрыв.

Академия наук СССР Институт химической физики

Поступила 9.1.1960

ЛИТЕРАТУРА

К. К. Андреев, Термическое разложение и горение взрывчатых веществ, Госэнергоиздат, М., 1957, стр. 120.
 К. К. Андреев, Там же, стр. 126; G. K. Adams a. G. W. Stocks, Fourth symposium on combustion, The Williams and Wilkins Co., 1953, p. 239.

3. А. Ф. Беляев, Ж. физ. химии, 22, 91, 1948.

THE BURNING OF PENTAERYTHRITOL TETRANITRATE (PETN)

K. K. Andreev, P. P. Popova (Moscow)

Summary

PETN is characterized by a relatively low combustibility, a criterion of which is the targe critical diameter, equal to 30 mm at atmospheric pressure, while for nitroglycorine and for nitroglycol under similar conditions it is less than 2 mm. The burning rate is also low, being equal to 0.023 g/cm². sec at at mospheric pressure (0.28 for nitroglycorine and 0.043 g/cm² sec for nitroglycol). Both properties are due to the fact that PETN is solid at room temperature; in the liquid state the rate of burning of PETN approaches that of nitroglycol. In the combustion of solid PETN, not only is there a lower pressure limit, below which no of the process takes place, owing to excess of heat loss over heat evolution but also an upper limit exists, which at room temperature lies at about 2 atm. The existence of the latter limit is presumably due to self-turbulization of the liquid part of the heated layer, which leads to excessive heat transmission to the bulk of the substance. On combustion of molten PETN pulsation is clearly observed, leading to considerable increase in burning rate at somewhat elevated pressure (6—8 atm.). Self extinction on rise in pressure in the case of the burning of large amounts of PETN may under certain conditions facilitate the transition to detonation.

НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ ДИСПЕРСОИДОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ГАЗ — ЖИДКОСТЬ

А. В. Воронов

Гипотезы нехимической ассоциации или квазнассоциации молекул газа, построенные на различных теоретических основаниях, неоднократно выдвигались для объяснения свойств реальных газов [1—21].

Развитие этих гипотез в направлении допущения образования столь больших молекулярных комплексов, что их уже можно считать микрочастицами жидкой фазы, позволило подойти к объяснению свойств насыщенных и пересыщенных паров и, что особенно важно, — к объяснению обратимо протекающих критических и закритических фазовых переходов [19, 22—28]. Эта дисперсоидологическая теория критических явлений подвергалась довольно резкой, но не вполне справедливой критике [29, 30]. Правда, такие положения указанной теории, как утверждение о совпадении ложных критических точек, определяемых по экстремумам различных дифференциальных свойств системы, например, по максимумам $C_p = (\partial H/\partial T)_p$ и $(\partial V/\partial T)_p$ несомненно являются ошибочными. Неправильным является также отождествление какой-либо произвольно взятой линии ложных критических точек, например, линии максимумов теплоемкости C_p с продолжением линии фазового перехода 1-го рода в закритическую область или с линией фазового перехода 2-го рода.

Однако эти ошибочные утверждения в дисперсоидологической теории были выдвинуты необоснованно и, как будет показано ниже, отнюдь не вытекают из существа этой теории и поэтому не могут умалить основного ве содержания. Правильное решение соответствующих вопросов, имеющих принципиальное значение для оценки пригодности дисперсоидологической теории для объяснения критических явлений, может быть найдено

на основе применения теории превращений [31].

Для использования последней рассмотрим с точки зрения дисперсоидологической флуктуационной теории характер превращений, протекающих в газе при переходе его в жидкое состояние под влиянием пони-

жения температуры или повышения давления.

На определенной стадии описываемого процесса в газе в результате квазиассоциации первичных одиночных молекул образуются небольшие молекулярные комплексы различной величины, число и размеры которых постепенно возрастают за счет уменьшения числа одиночных молекул. Таким образом, первоначально монодисперсная газовая система преврацается в полидисперсную, все же оставаясь пока гомогенной и газовой.

Дальнейшее возрастание размеров комплексов приводит к тому, что наиболее крупные из них приобретают уже характер микрочастиц жидкой фазы. Таким образом, гомогенная система превращается в микрогетерогенную с газовой дисперсионной средой и жидкой дисперсной фазой.

Последующее укрупнение микрочастиц жидкости за счет слияния их друг с другом и присоединения более мелких комплексов и одиночных молекул превращает систему в макроскопическую массу жидкости, которую вначале нельзя, однако, считать просто жидкой фазой, так как в ней вследствие гетерофазных флуктуаций присутствуют микрочастицы (пузырьки) газовой фазы. Отсюда следует, что продуктом этого превращения является

жидкая микрогетерогенная система с жидкой дисперсионной средой в газовой дисперсной фазой, т. е. система, обращенная по отношению к первоначальной газовой дисперсной системе с жидкой дисперсной фазой. Таким образом, на этой стадии процесса необходимо считаться с возникновением особого явления обращения фаз, аналогом которому может служить известное явление обращения эмульсий. Возникшая в результате обращения фаз жидкая дисперсная система в дальнейшем лишь постененно превращается в чистую жидкую фазу в результате исчезновения микропузырьков газовой фазы.

Эта обобщенная и потому несколько упрощенная картина справедлива как для переходов первого рода, так и для закритических переходов газа в жидкость. Главной отличительной особенностью первых является то, что обращение фаз здесь сопровождается более или менее полным временным их разделением (расслоением системы) и скачкообразным изме-

нением относительных количеств фаз.

Рассмотрим теперь термодинамические следствия, вытекающие из применения к вышеописанной дисперсоидологической теории перехода газ —

жидкость общей теории превращений [31].

Пусть X обозначает величину какого-либо экстенсивного свойства системы интегрального типа, например, внутреннюю энергию U, энтальнию H или объем V и т. д. Пусть y_i обозначает величину одной из обобщенных сил, вызывающих смещение равновесия, например, температуру t или давление p и т. д.

Частные производные $(\partial X/\partial y_i)_{yj}$ будем именовать дифференциальными свойствами (1-го порядка). К последним, очевидно, относятся такие свой-

ства системы, как теплоемкость ее

$$C_p = (\partial H / \partial t)_p, \quad (\partial V / \partial t)_p, \quad (\partial V / \partial p)_t$$

и т. д.

Приближенное применение теории превращений. В первом приближении состав системы, претерпевающей переход из газообразного состояния в жидкое, можно определить двумя величинами: n_1 — числом e-молей первичных молекул, не связанных в молекулярные комплексы, и $n_{\rm K}$ — числом e-молей тех же молекул, ассоциированных в комплексы различной величины вилоть до макроскопических комплексов.

Определим степень превращения или квазиассоциации первичных молекул в комплексы по уравнению

$$\alpha = \frac{n_{\rm H}}{n_1 + n_{\rm H}} \,. \tag{1}$$

Имея в виду, что свойство X является функцией переменных состава n_1 и $n_{\mathbb{R}}$ и обобщенных сил $y_i...y_j$, введем обозначения $\overline{X}_1 = (\partial X/\partial n_1)_{n_{\mathbb{R}},y_i,y}$ и $\overline{X}_{\mathbb{R}} = (\partial X/\partial n_{\mathbb{R}})_{n_1y_i,y_j}$. Очевидно, величины \overline{X}_1 и $\overline{X}_{\mathbb{R}}$ являются парциальными молярными значениями свойства X, соответственно неассоциированной и ассоциированной частей системы, каждая из которых отнесена, однако, к одной и той же массе $1 \ge -moля$ первичных молекул.

Тогда в соответствии с общей теорией превращений [31] для системы, общая масса которой совпадает с массой 1 г-моля первичных молекул,

справедливы уравнения *:

$$X = (1 - \alpha) \overline{X}_{1} + \alpha \overline{X}_{R}, \qquad (2)$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y_{i}}\right)_{y_{j}} = (1 - \alpha) \left(\frac{\partial \overline{X}_{1}}{\partial y_{i}}\right)_{y_{j},\alpha} + \alpha \left(\frac{\partial \overline{X}_{R}}{\partial y_{i}}\right)_{y_{j},\alpha} + \Delta \overline{X}_{R} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial y_{i}}\right)_{y_{j}}, \qquad (3)$$

где $\Delta \overline{X}_{\scriptscriptstyle{\mathrm{R}}} = \overline{X}_{\scriptscriptstyle{\mathrm{R}}} - \overline{X}_{\scriptscriptstyle{\mathrm{1}}}.$

^{*} Частные формы уравнений подобного рода были установлены ранее В. А. Соколовым [32] и в более общем виде В. К. Семенченко [33].

Так, например, для случая $X=H,\ y_i=t$ и $y_j=p$ получаем

$$H = (1 - \alpha) \overline{H}_1 + \alpha \overline{H}_{K}, \qquad (2')$$

$$C_{p} = (1 - \alpha) \overline{C}_{p,1} + \alpha \overline{C}_{p,K} + \Delta \overline{H}_{K} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial t} \right)_{p}. \tag{3'}$$

Из (2) и его частной формы (2') видно, что молярное значение любого интегрального свойства X в любой момент превращения рассчитывается по существу по правилу смешения, с той особенностью, что вместо молярных в расчет вводятся парциальные молярные значения свойств неассоциированных молекул \overline{X}_1 и молекулярных комплексов \overline{X}_{κ} .

Не так обстоит дело с дифференциальными свойствами превращающейся системы $dX/\partial y_i$ или C_p , определяемыми из (3) или его частной формы (3'). Правда, и здесь сумма двух первых членов в правой части указанных уравнений представляет собой «нормальное» значение молярного дифференциального свойства смеси неассоциированных молекул и молекулярных комплексов, рассчитанное по такому же правилу смешения, как и в случае интегрального свойства X. Однако, кроме этих двух членов, в полную величину дифференциального свойства $\partial X/\partial y_i$ или C_p входит еще член $\partial X_i \partial a/\partial y_i$ или, соответственно, $\partial \overline{H}_k \partial a/\partial t$, представляющий собой дополнительную «аномальную» часть этого свойства системы, непосредственно обусловленную протеканием в ней превращении или, точнее, смещением равновесия при превращении. Действительно, если бы превращение отсутствовало или было бы каким-нибудь путем заторможено, то $\partial a/\partial y_i = 0$ и указанный дополнительный член также обратился бы в нуль.

В соответствии с общей теорией превращений [31], появление экстремумов у дифференциальных свойств $\partial X/\partial y_i$ превращающейся системы при некоторых значениях обобщенной силы $y_i = y_{i,\mathrm{R}}$, именуемых В. К. Семенченко ложными критическими точками, формально обусловлено существованием и прохождением через экстремум вышеупомянутого дополнительного члена $\Delta \overline{X}_{\mathrm{R}}\partial \alpha/\partial y_i$ в (3), что, в свою очередь, обусловлено прохождением через экстремум множителя $\partial \alpha/\partial y_i$ при некотором значении силы $y_i = y_{i,\mathrm{R}}$, которое предложено именовать точкой максимального

смещения равновесия.

Хотя, таким образом, существование ложных критических точек и является следствием существования точки максимального смещения равновесия, из этого отнюдь не следует совпадения первых с последней. Действительно, значения $y_{i,9}$ и $y_{i,R}$ определяются из очевидных условий экстремумов, соответственно:

$$\frac{\partial^2 \alpha}{\partial y_i^2} \equiv \frac{\partial}{\partial y_i} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial y_i} \right) = 0 \tag{4}$$

 $\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \cong$

$$\frac{\partial^2 X}{\partial y_i^2} = \frac{\partial}{\partial y_i} \left[(1 - \alpha) \frac{\partial \overline{X}_1}{\partial y_i} + \alpha \frac{\partial \overline{X}_R}{\partial y_i} + \Delta \overline{X}_R \frac{\partial \alpha}{\partial y_i} \right] = 0.$$
 (5)

Сопоставляя (4) и (5) и имея в виду, что в (5) не только $\partial \alpha/\partial y_i$, но и все другие величины в квадратных скобках зависят от силы y_i и что те из этих величин, которые являются производными X, зависят различным образом от y_i для различных видов X (энтальпии H, объема V и т. д.), видим, что не только $y_{i,k}$ не совпадает с $y_{i,0}$, но и сами значения $y_{i,k}$ для различных видов свойств X оказываются неодинаковыми. Следовательно, например, критическая точка — температура t_k , отвечающая максимуму теплоемкости $C_p = (\partial H/\partial t)_p$, вообще говоря, не совпадает с критической температурой t_k , отвечающей максимуму $(\partial V/\partial t)_p$ и т. д.

Исключением из этого правила являются переходы первого рода и истинный критический переход пара в жидкость, для которых в точке перехода производная $\partial \alpha/\partial y_i$ претерпевает бесконечный разрыв, и поэтому, согласно (3), такой же разрыв (хотя иногда и иного знака) в той же точке претерпевают все дифференциальные свойства системы, для

которых $\Delta X_{\rm K} \neq 0$.

Строгое применение теории превращений. Приближенная теория перехода газ—жидкость, приведенная выше главным образом для облегчения понимания ниже излагаемой строгой теории, может вызвать справедливые возражения. Действительно, в приближенной теории не учитывались различия между свойствами молекулярных комплексов различных размеров, их относительное содержание системе и изменение его в процессе смещения равновесия, что, очевидно, приводит к неопределенности фигурирующих в (2) и (3) парциальных величин $\overline{X}_{\rm K}$ и $\partial \overline{X}_{\rm K}/\partial y_i$ при отсутствии указаний относительно способа раскрытия этих неопределенностей.

Можно, однако, легко обобщить теорию превращений для фактически имеющего у нас место случая параллельного протекания ряда ассоциационных процессов, приводящих к образованию молекулярных комплексов различной величины с несколько отличающимися свойствами.

Обозначим доли первичных молекул, объединившихся в комплексы, содержащие по $2,\,3,\,\ldots,\,v$ молекул в каждом, соответственно, символами $\alpha_2,\,\alpha_3,\,\ldots,\,\alpha_v$, и парциальные молярные значения свойства $X,\,$ относящиеся к этим различным комплексам, соответственно, $\overline{X}_2,\,\overline{X}_3,\,\ldots,\,\overline{X}_v$. При этом нужно иметь в виду, что $\overline{X}_v=(\partial X/\partial n_v)_{y_i,v_j,n}$, где n_v — число г-молей первичных молекул, связанных в комплексы, содержащие по v молекул в каждом, а значки $n,\,y_i\,u\,y_j\,$ у частной производной символически указывают на неизменность содержания всех прочих комплексов в системе и на неизменность всех обобщенных сил. Отсюда видно, что каждая парциальная величина $\overline{X}_2,\,\overline{X}_3,\,\ldots,\,\overline{X}_v$, относящаяся к молекулярным комплексам, так же как и X_1 , относящаяся к неассоциированным молекулам, отнесена к одной и той же одинаковой массе 1 г-моля первичных молекул.

Применяя теперь метод, использованный в общей теории превращений [31], к описываемому здесь случаю параллельного образования молекулярных комплексов различной величины, можно вывести следующие уравнения:

$$X = \sum_{\nu > 1} \alpha_{\nu} \overline{X}_{\nu}, \tag{6}$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y_i}\right)_{y_j} = \sum_{\nu \geqslant 1} \alpha_{\nu} \left(\frac{\partial \overline{X}_{\nu}}{\partial y_i}\right)_{y_j,\alpha} + \sum_{\nu \geqslant 1} \overline{X}_{\nu} \left(\frac{\partial \alpha_{\nu}}{\partial y_i}\right)_{y_j},\tag{7}$$

где символы сумм распространяются на величины, относящиеся как к одиночным молекулам, так и к молекулярным комплексам любых размеров, присутствующим в системе.

В этих уравнениях принято во внимание, что для доли одиночных молекул α_1 , оставшихся не связанными в комплексы, справедливо

$$\alpha_1 = 1 - \sum_{\nu > 2} \alpha_{\nu}, \tag{8}$$

откуда следует, что

$$\alpha_1 + \sum_{\nu \geq 2} \alpha_{\nu} = \sum_{\nu_1} \alpha_{\nu} = 1. \tag{9}$$

Для частного случая, когда X = H, $y_i = t$ и $y_j = p$, уравнения (6)

и (7) приобретают вид:

$$H = \sum_{\nu > 1} \alpha_{\nu} \overline{H}_{\nu}, \tag{6'}$$

$$C_{p} = \sum_{\nu \geqslant 1} \alpha_{\nu} \overline{C}_{p, \nu} + \sum_{\nu \geqslant 1} \overline{H}_{\nu} \left(\frac{\partial \alpha_{\nu}}{\partial t}\right)_{p}. \tag{7'}$$

Сравнение (6), (7), (6'), (7') и соответствующих уравнений (2), (3), (2') и (3'), в особенности с учетом (8), обнаруживает качественное сходство структуры этих уравнений, что заставляет ожидать и качественного совпадения основных следствий, вытекающих из этих уравнений.

Действительно, из (6) видно, что величина интегрального свойства системы в каждый данный момент превращения определяется составом ее в этот момент и является аддитивной по отношению к парциальным свойствам различных комплексов и одиночных молекул, присутствующих в системе в тот же момент.

Не так обстоит дело с дифференциальными свойствами системы, значения которых, согласно (7), слагаются из двух частей.

Первая часть $\sum_{v>1} \alpha_v \partial \overline{X}_v / \partial y_i$, которую можно назвать нормальной, также является аддитивной по отношению к парциальным дифференциальным свойствам отдельных частиц. Легко показать, учитывая (9), что абсолютное значение этой части не может превышать наибольшую по абсолютному значению парциальную величину $\partial \overline{X}_v / \partial y_i$. Поэтому экспериментально установленное существование резких экстремумов у ряда дифференциальных свойств $\partial X / \partial y_i$ в ложных критических точках, когда абсолютные значения этих свойств во много раз превышают абсолютные значения соответствующих свойств газа и жидкости, т. е. наименьших и наибольших из возможных «комплексов», не может быть объяснено изменением нормальной слагаемой этих свойств.

Таким образом, ответственным за появление указанных экстремумов является второе, аномальное слагаемое $\sum_{i=1}^{n} \overline{X}_{i} d\alpha_{i} / \partial y_{i}$ дифференциальных

евойств, величина и само существование которого определяются интенсивностью и возможностью смещения равновесия при изменении обобщенной силы y_i , что вытекает из наличия в этом слагаемом множителей $\partial a_{\nu}/\partial y_i$. Действительно, в тех областях значений y_i , где смещение равновесия незначительно или вообще не имеет места (до начала перехода газа в жидкость и после завершения последнего), производные $\partial a_{\nu}/\partial y_i$, а вместе с ними и аномальное слагаемое близки к нулю или равны ему. Следовательно, лишь в области сильного смещения равновесия, т. е. в области больших по абсолютной величине значений $\partial a_{\nu}/\partial y_i$, может появиться резкий экстремум аномальной части и всей величины дифференциального свойства системы.

Так как согласно (9),
$$\sum_{\nu\geqslant 1}\alpha_{\nu}=1$$
, то
$$\frac{\partial\sum_{\nu\geqslant 1}\alpha_{\nu}}{\partial y_{i}}=\sum_{\nu\geqslant 1}\frac{\partial\alpha_{\nu}}{\partial y_{i}}=0. \tag{10}$$

Из этого уравнения видно, что в области протекания перехода газа в жидкость, где все производные $\partial \alpha_v/\partial y_i$ не могут быть равны нулю, некоторые из них выражаются отрицательными, другие — положительными числами. Физически это понятно, поскольку возрастание долей молекул, связанных в крупные комплексы, может происходить только за счет уменьшения долей одиночных молекул и молекул, связанных в мелкие комплексы.

Пусть при заданном направлении изменения силы y_i (например, при повышении давления p) в некоторой области этого изменения количества одиночных молекул и мелких комплексов, содержащих $v \leqslant v_z$ молекул в каждом, убывают за счет превращения их в более крупные комплексы. Тогда левую часть (10) можно разбить на две суммы:

$$\sum_{\nu=1}^{\nu_z} \frac{\partial \alpha_{\nu}}{\partial y_i} + \sum_{\nu > \nu_x} \frac{\partial \alpha_{\nu}}{\partial y_i} = 0, \tag{11}$$

тде все производные в первой сумме имеют один и тот же знак (например отрицательный), а во второй сумме — противоположный знак. При этом из (11) видно, что обе суммы, отличаясь друг от друга по знаку, равны

друг другу по абсолютной величине.

В области, предшествующей началу перехода газа в жидкость и равным образом после завершения этого перехода, обе суммы, очевидно, равны нулю. Поэтому в области самого перехода обе эти суммы неизбежно и притом, учитывая равенство их абсолютных величин, одновременно должны проходить через экстремумы, хотя, понятно, и различного знака (например, при повышении давления первая сумма проходит через минимум, вторая — через максимум). Значение обобщенной силы $y_{i,3}$ (например давления p_3), при котором возникают эти экстремумы, естественно именовать точкой максимального смещения равновесия, поскольку вблизи этой точки при изменении y_i наибольшее число молекул переходит из мелких комплексов в крупные или наоборот.

Значение $y_{i,9}$ может быть найдено путем приравнивания нулю произ-

водной по y_i от любой из сумм в (11), т. е. из уравнений

$$\frac{\partial}{\partial y_i} \left(\sum_{\nu=1}^{\nu_0} \frac{\partial \alpha_{\nu}}{\partial y_i} \right) = 0 \tag{12}$$

или

$$\frac{\partial}{\partial y_i} \left(\sum_{\nu > \nu_{\partial}} \frac{\partial \alpha_{\nu}}{\partial y_i} \right) = 0, \tag{13}$$

где предел v_3 определяется тем условием, что в каждую из сумм включа-

ются производные $\partial \alpha_{\nu}/\partial y_i$, имеющие одинаковый знак.

Только что установленное различие знаков у производных $\partial \alpha_i/\partial y_i$, относящихся к мелким и крупным комплексам, наряду с допущением, что величины \overline{X}_v для всех комплексов имеют один и тот же знак, позволяет разбить сумму $\sum_{v>1} \overline{X}_v \partial a_v/\partial y_i$ в (7) на две суммы, отличающиеся друг от друга знаком, и таким образом представить (7) в виде

$$\frac{\partial X}{\partial y_i} = \sum_{\nu>1} \alpha_{\nu} \frac{\partial \overline{X}_{\nu}}{\partial y_i} + \sum_{\nu=1}^{\nu_z} \overline{X}_{\nu} \frac{\partial \alpha_{\nu}}{\partial y_i} + \sum_{\nu>\nu_z} \overline{X}_{\nu} \frac{\partial \alpha_{\nu}}{\partial y_i}. \tag{14}$$

Это уравнение позволяет прийти к важным заключениям.

Прежде всего рассмотрим случай, когда свойство X таково, что парциальные величины \overline{X}_{ν} и $\partial \overline{X}_{\nu}/\partial y_{i}$ не зависят от размера комплекса и следовательно, для всех комплексов имеют одно и то же значение, соответственно, X_{0} и $\partial X_{0}/\partial y_{i}$. Тогда, вынося эти величины за знаки сумм в (14) и учитывая (9) и (11), получим: $\partial X/\partial y_{i} = \partial X_{0}/\partial y_{i}$, т. е. протекание превращения в этом случае не влияет на свойства системы.

Таким образом, ложные критические точки могут возникать лишь в тех случаях, когда парциальные величины \overline{X}_v зависят от размера комплекса. Пусть, например, абсолютные значения \overline{X}_v уменьшаются с возрастанием v, что справедливо для парциальных энтальний \overline{H}_v и объемов

 \overline{V}_{ν} . Тогда последняя сумма в правой части (14), как это видно из сопоставления с (11), по абсолютной величине будет меньше, чем предыдущая сумма. Поэтому эти две суммы, отличающиеся друг от друга по знаку, взаимно не уничтожаются, и выражаемая ими аномальная часть дифференциального свойства системы становится конечной величиной. Абсолютное значение этой величины растет с ростом абсолютных значений производных $\partial \alpha_i/\partial y_i$ в обеих суммах и достигает экстремального значения в области сильного смещения равновесия, т. е. где-то вблизи точки максимального смещения равновесия $y_{i,p}$.

Появление достаточно резкого экстремума у аномальной части дифференциального свойства естественно приводит к появлению такого же экстремума у полной величины этого свойства, т. е. к возникновению

ложной критической точки $y_{i,\kappa}$.

Однако, хотя таким образом существование ложных критических точек и оказывается обусловленным существованием точки максимального смещения равновесия, нужно иметь в виду, что положение последней, определяемое из (12) или (13), зависит только от характера зависимости производных $\partial \alpha_i/\partial y_i$ от y_i . В то же время положение ложных критических точек, определяемое из очевидного уравнения

$$\frac{\partial}{\partial y_i} \left(\frac{\partial X}{\partial y_i} \right) \equiv \left(\frac{\partial^2 X}{\partial y_i^2} \right) = 0,$$

жак это видно из (14), зависит еще от парциальных величин \bar{X}_{ν} и $\partial \bar{X}_{\nu}$ / ∂y_{i} , которые для свойств X различной природы имеют неодинаковые значения и различным образом зависят от y_i и ν . Поэтому в общем случае критические точки $y_{i, \kappa}$ не только не совпадают с точкой максимального смещения равновесия $y_{i, o}$, но для различных дифференциальных свойств системы не совпадают и между собою. Например, ложные критические температуры $t_{\rm R}$, определяемые по максимумам $C_p = (\partial H/\partial t)_p$ и $(\partial V/\partial t)_p$, в общем случае не совпадают между собою в противовес мнению В. Ю. Урбаха [28] и в любопытном соответствии с «классическим» выводом А. М. Розена [29], который, таким образом, в этой части нимало не опровергает последовательно использованной дисперсоидологической теории критических явлений В. К. Семенченко.

Можно легко показать, что по мере возрастания абсолютных значений ряда производных $\partial \alpha / \partial y_i$ и соответствующих сумм в (14) в точке мак-«симального смещения равновесия вплоть до бесконечного разрыва их, что имеет место при приближении надкритического перехода к истинному критическому переходу, не только возрастают абсолютные значения дифференциальных свойств в экстремумах вплоть до бесконечного разрыва мх, но и происходит сближение ложных критических точек, отвечающих этим экстремумам, с точками максимального смещения равновесия вплоть до слияния их в истинной критической точке. Поэтому несовпадающие между собою линии точек максимального смещения равновесия и линии ложных критических точек, отвечающих экстремумам разных дифферендиальных свойств, имеют общее начало в истинной критической точке.

Очевидно также, что необоснованными являются предложения [34], в которых одна из линий ложных критических точек рассматривается как продолжение линии фазового перехода 1-го рода в надкритической области, так как все эти линии являются лишь различными отражениями более фундаментальной линии точек максимального смещения равновесия.

Выводы

1. На базе представлений дисперсоидологической теории перехода газ - жидкость получены уравнения, связывающие значения экстенсивных свойств превращающейся системы со свойствами образующихся в ней молекулярных комплексов различной величины.

- 2. Показано, что появление резких экстремумов у ряда дифференциальных свойств системы при надкритическом переходе обусловлено существованием точек максимального смещения равновесия между молекулярными комплексами различной величины и одиночными молекулами.
- 3. Установлено, что линии ложных критических точек, отвечающие экстремумам различных дифференциальных свойств, не совпадают между собою и не совпадают с линией точек максимального смещения равновесия, хотя и имеют общее начало в истинной критической точке.

Харьковский политехнический институт имени В. И. Ленина

Поступила **11.I.1960**

ЛИТЕРАТУРА

- J. D. Van der Waals, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd., 19, 78, 549, 1910.
 H. D. Ursell, Proc. Cambridge Philos. Soc., 23, 685, 1927.
 J. E. Mayer, J. Chem. Phys., 5, 67, 1937.
 J. E. Mayer, S. F. Harrison, J. Chem. Phys., 6, 87, 101, 1938.
 J. E. Mayer, S. F. Streeter, J. Chem. Phys., 7, 1919, 1025, 1939.
 J. E. Mayer, E. W. Montroll, J. Chem. Phys., 9, 2, 626, 1941.
- Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, ОГИЗ, Гостехиздат, М.— Л., 1946.
 В. Каhn, G. Е. Uhlenbeck, Physica, 5, 399, 1938.
 И. Р. Кричевский, А. М. Розен, Ж. физ. химии, 20, 935, 1946.
 Б. Т. Гейликман, Докл. АН СССР (пован серия), 69, 329, 1949.
 М. П. Вукалович, И. И. Новиков, Докл. АН СССР, 23, 8, 767, 4020.

- 1939.
- М. П. Вукалович, И. И. Новиков, Изв. АН СССР. Отд. техн. н., № 5, 33; № 6, 111; № 8, 101, 1939.
 М. П. Вукалович, Термодинамические свойства водяного пара, Энергоиздат, М.—Л., 1946.
 Е. В гоdy, Physik. Z., 23, 197, 1922.
 R. H. Fowler, Statistical Mechanics, Cambr., 1936.
 В. Н. Fowler, E. A. Gugganhaim, Statistical thermodynamics.

- 16. R. H. Fowler, E. A. Guggenheim. Statistical thermodynamics. Camhr., 1939.

- Сатиг., 1939.
 17. W. Вап d, J. Chem. Phys., 7, 324, 927, 1939; 8, 20, 1940; 9, 123, 1941.
 18. Н. И. Френкель, Ж. эксперим. и теор. физики, 9, 199, 952, 1939.
 19. Н. И. Френкель, Статистическая физика, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1948.
 20. Г. М. Бартенев, Ж. физ. химии, 22, 587, 1948.
 21. Г. М. Бартенев, Ж. эксперим. и теор. физики, 20, 218, 1950.
 22. М. V. Smoluchowski, Ann. Physik, 25, 205, 1908.
 23. В. К. Семенченко, Ж. физ. химии, 21, 1461, 1947; 25, 121, 1951; 26, 1337, 1952.
- 24. В. К. Семенченко, Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 19,

24. В. К. Семенченко, Изв. Сектора физ.-хим. анализа и от темера. 26, 1949.
25. В. К. Семенченко, Докл. АН СССР, 92, 625, 1953; 99, 1045, 1954.
26. В. К. Семенченко, Вестн. Моск унта, № 11, 103, 1948.
27. Аптопіп Тоск s tein, Chem. Listy, 50, 173, 1956.
28. В. Ю. Урбах, Ж. физ. химин, 31, 2373, 1957; 33, 515, 1959.
29. А. М. Розен, Докл. АН СССР, 99, 133, 1954.
30. И. Р. Кричевский, Д. С. Циклис, Ж. физ. химин, 32, 1407, 1958.
31. А. В. Воронов, Ж. физ. химин, 29, 1771, 2120, 1955.
32. В. А. Соколов, Докл. АН СССР, 65, 883, 1949.
33. В. К. Семенченко, Докл. АН СССР, 74, 335, 1950.
34. А. Е искеп, Phys. Z., 35, 708, 1934; G. О. Jones, P. A. Walker, Proc. Phys. Soc., B69, 1348, 1956; М. Г. Каганер, Ж. физ. химин, 32, 332, 1958.

SOME THERMODYNAMIC COROLLARIES OF THE DISPERSOIDOLOGICAL THEORY OF GAS — LIQUID PHASE TRANSITION

A. V. Voronov (Kharkov)

Summary

The transition of gas to liquid, occurring on change in temperature or pressure is considered as a process of formation of vary usely sized molecular complexes, the dimensions gradually increasing until the largest are transformed into microparticles of liquid with subsequent union to the macroscopic liquid phase. Equations have been deduced by thermodynamic methods, correlating values for extensive properties of such a system with the partial values for the corresponding properties of single molecules and of complexes of various size. The equations explain the specific changes in the properties of a system both on first order phase transitions as well as in the above-critical region. For example the appearance of extremums in the differential properties of a system, such as heat capacity, $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_p, \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p, \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t$ etc. is explained by the existence point of maximum equilibrium shift between individual molecules and molecular complexes of varying size, although the lines of false critical points corresponding to these extremums do not coincide for the various differential properties, nor coincide with the corresponding lines for the points of maximum equilibrium shift. However, all these lines possessa common beginning at the true critical point.

ПРОДУКТЫ КОРРОЗИИ СВИНЦА В УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАСТВОРАХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

И. Н. Путилова и А. Р. Мягкова

При изучении коррозии металлов в последние годы исследователи все чаще уделяют внимание продуктам коррозии [1, 2].

Нами были изучены вещества, получающиеся при реакциях свинца с н-масляной кислотой, растворенной в углеводородах. При коррозии в минеральных маслах подшипниковых сплавов, содержащих свинец, последний образует соли главным образом с относительно низкомолекулярными кислотами (в том числе, с масляной кислотой), появляющимися после автоокисления углеводородов масла. Износ подшинниковых сплавов в условиях трения, по-видимому, тесным образом связан с образованием и растворением в смазочных маслах этих солей. Если концентрация кислоты очень низкая, то при коррозии свинца в углеводородных растворах возникают основные соли сложного состава [3]: от PbA_{1,5}(OH)_{0,5} до РbA_{1,2} (OH)_{0,8}. Л. Г. Гиндин и В. А. Казакова, изучив коррозию свинца и магния, высказали предположение, что в ходе реакции вначале образуется кислая соль, которая затем может превратиться в среднюю [4]. Криоскопическая методика исследования позволила нам обнаружить в углеводородных (бензольных и нафталиновых) растворах кислые бутираты свинца и их гидраты относительно простого состава [5].

Экспериментальная часть

В настоящей работе в качестве агрессивного вещества применялась *н*-масляная кислота марки «чистая», которая дополнительно очищалась двукратной перегонкой в вакууме. Употреблявшийся свинец был марки С — О. В качестве углеводородов-растворителей, удобных для криоскопии, были использованы бензол (криоскопический, высушенный и перегнанный над натрием) и нафталин (после двукратной возгонки).

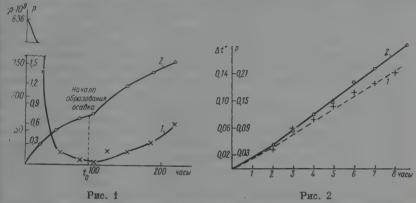
Средний бутират свипца, применявшийся при некоторых опытах (см. табл. 1), получался при реакции карбоната свинца марки «х. ч.» с бензольным раствором масляной кислоты.

Для исследования влияния коррозии свинца на электропроводность бензольных растворов масляной кислоты свинцовые образцы помещались в $0,2\,M$ раствор масляной кислоты в C_6H_6 .

 $T\ a\ f\ n\ u\ q\ a\ 1$ Изменение температуры замерзания растворов масляной кислоты в бензоле и нафталине при введении $Pb(C_3H_7COO)_2$

Растворитель	Растворенные вещества	m	Δ t
Бензол Бензол	Масляная кислота Масляная кислота + бутират	0,2 от 0 до 0,0250	0,547 0,545
Вензол + H ₂ O до насы- щения	свинца Масляная кислота	0,5	1,305
Бензол + H ₂ O до насы-	Масляная кислота + бутират свинца	от 0,5 до 0,050	1,270
Нафталин Нафталин	Масляная кислота Масляная кислота + бутират свинца	0,2 от 0 до 0,0125	0,705 0,707

На рис. 1,1 изображены результаты измерений электрического сопротивтения растворов р, которые проводились при помощи электронного мегомиетра; по оси абсцисс отложено время нахождения свинцовых образцов в растворе (в час.), по ординате — его удельное сопротивление р. Все измерения проводились при 18-20°. В момент измерения свинцовые образцы извлекались из раствора и в него погружались электроды, пропуценные через эбонитовую крышку, плотно закрывающую сосуд с углевоцородным раствором. Пробирки с растворами во время опытов находичись в эксикаторе над прокаленным CaCl₂, куда мог проникать воздух



 $\mathbb P$ нс. 1. I — изменение удельного электрического сопротивления (10^{10} ом \cdot см, левая чикала) 0,2 M раствора н-масляной кислоты после пребывания в нем свинцовых образцов; 2 — уменьшение веса образцов р в результате коррозии (правая шкала, t_0 — момент возникновения мути). Начальное сопротивление 1630 $\cdot 10^{10}$ ом см. Поверхность образца 6,8 см2

Рис. 2. I — повышение температуры замерзания бензольного раство а масляной кислоты Δt после пребывания в нем свинцовых образцов; 2 — уменьшение веса этих образцов в результате коррозии. Поверхность образца 10 см2

из окружающего помещения. Как видно из рис. 1, по мере прохождения коррозии электрическое сопротивление раствора о сначала резко падает; при этом образуется хорошо растворимый продукт коррозии (ниже будет моказано, что при этом образуется гидрат кислой соли Pb и C₃H₇COOH). Точка минимума электрического сопротивления на кривой приблизительно соответствует появлению в растворе суспендированных частиц малорастворимого среднего бутирата $Pb(C_3H_7COO)_2$. По мере возрастания мутности и выпадения этой соли в осадок электрическое сопротивление раствора растет, не достигая, однако, исходного значения (см. рис. 1).

Так как количество свинца, находящееся в растворах, соответствующих первой части графика, к моменту t_0 заметно превышало вычисленное по растворимости его среднего бутирата в бензоле, то у нас возникла мысль, что в этих условиях Pb образует более растворимую кислую соль (точнее, гидрат кислой соли), за счет которой падает удельное сопротивление р. Далее (в связи с полным превращением свободной масляной кислоты в кислую соль) коррозия продолжается в растворе этой кислой соли, приводя к образованию малорастворимой в С6Н6 средней соли свинца $Pb(C_3H_7COO)_2$.

Как видно из рис. 1,2, резкое уменьшение сопротивления сравнительно слабо отражается на скорости прохождения коррозионного процесса. Вначале реакция протекает с практически постоянной скоростью, затем она несколько замедляется и после неясно выраженной точки перегиба, совпадающей с появлением твердых частиц в растворе, опять идет с по-

стоянной, но несколько меньшей скоростью.

Средние соли свинда с карбоновыми кислотами жирного ряда известны очень давно; кислые соли свинда и карбоновых кислот описаны в литературе недостаточно, а между тем именно они могут появляться в окисленных жидких углеводородах (например, в маслах и топливах) после коррозии в них свинцовых сплавов.

Образование кислых бутиратов свинца удалось установить благодаря применению криоскопического метода исследования в бензольных и нафталиновых растворах масляной кислоты. Возникновение кислой соли наблюдалось при растворении среднего бутирата свинца и при коррозим свинцовых пластин в растворах масляной кислоты в этих углеводородах.

При помощи криоскопической установки были произведены измерения температуры замерзания растворов масляной кислоты в C_6H_6 и $C_{10}H_8$ до и после внесения в них среднего бутирата свинца. Результаты криоскопических измерений приведены в табл. 1, где m — число молей на $1000\ \varepsilon$ растворителя; Δt — наблюдаемое изменение температуры замерзания (среднее из трех параллельных опытов по сравнению с чистым углеводородом).

Если принять во внимание, что кислота в указанных растворах существует в основном в виде димеров $(C_3H_7COOH)_2$, то значение Δt , а следовательно, и концентрация растворенных молекул не изменяются, если каждая молекула $Pb(C_3H_7COO)_3$ присоединит к себе одну димерную молекулу кислоты с образованием соли $Pb(C_3H_7COO)_3(C_3H_7COOH)_2$.

Образование в бензольных и нафталиновых растворах кислых солей такого состава соответствует тому, что карбоновые кислоты, одноосновные в водных растворах, в углеводородных растворах выступают как двуосновные, сохраняя в молекуле кислой соли одну из водородных связей. Нельзя не отметить замечательную особенность солей с такими анионами растворяться в жидких углеводородах, образуя устойчивые растворы.

Попытки выделить кислый бутират свинца в виде кристаллов оказались безуспешными, так как во всех случаях получались жидкие, вязкие, стеклообразные продукты. Подобные продукты мы наблюдали иногда и при коррозии свинца в углеводородных растворах масляной кислоты, где они вместе с одновременно возникающей водой образовывали отдельную жидкую фазу, практически не содержащую углеводорода,

	P, 2	Δι		
Агрессивная среда		опыт- ное	ожидаемое при образо- вании	
			ки с лой соли	гидрата кис- лой соли
Бензол + 0,2 моля масляной кислоты	$ \begin{cases} 0,0300 \\ 0,0570 \\ 0,0780 \\ 0,0936 \\ 0,1090 \\ 0,1230 \\ 0,1410 \end{cases} $	0,055 0,080 0,120 0,138 0,195 0,225 0,265	0,030 0,055 0,075 0,090 0,105 0,120 0,135	0,045 0,078 0,112 0,135 0,163 0,180 0,203
Нафталин + 0,2 моля масляной кислоты	{ 0,0492 0,0834	0,085	0,066 0,157	0,099 0,228

Полученная нами величина повышения температуры замерзания раствора в присутствии воды равна 0.035° (табл. 1) и может быть истолкована так, что вся растворенная вода принимает участие в ассоциации, образуя [Pb $(C_3H_7COO)_2$ $(HC_3H_7COO)_2$] $_2\cdot 2H_2O$. Гидрат такого же состава обра-

овывался и в условиях коррозии свинца в бензольных растворах масляой кислоты (табл. 2). Заметим, что в насыщенном водою бензоле колиество воды достаточно для ассоциации примерно 28% растворенной соли.

Попытки провести опыты с введением воды в нафталиновые растворы в дали воспроизводимых результатов ввиду сильного испарения воды

гри 80—90°.

Образование кислых солей масляной кислоты и их гидратов можно наблюдать также, измеряя температуру замерзания бензольных и нафтагиновых растворов масляной кислоты после того, как в них корродировали дластины из свинца. Сопоставляя убыль в весе металлических образцов об с относительным повышением температуры замерзания растворов Δt , нь получили результаты, представленные в табл. 2. Количество раствора

оставляло 25 г (пластины свинца имели площадь 10 см²).

Если бы в результате коррозии свинца появилась средняя соль, количество молекул в растворе не изменилось бы и температура его замерзания осталась бы на том же уровне ($\Delta t = 0$). Однако из приведенных з табл. 2 данных видно, что температура замерзания раствора повышается $\Delta t > 0$). Следовательно, в растворе имеет место уменьшение числа мотекул. В том случае, если образовывалась соль Pb ($C_3H_7COO)_2(C_3H_7COOH)_2$, гион Pb²⁺, переходящий в раствор, давал бы повышение температуры замерзания Δt в безводном 1m растворе C_3H_7COOH на 5°, в нафталиновом — на 6,9°, так как это количество свинца (207 г) связывает дополнительно то 1 молю димерных молекул кислоты.

Из табл. 2 видно, что повышение температуры замерзания бензольных растворов всегда больше, чем вычисленное для образования кислой соли. Это происходит потому, что вода, которая неизбежно образуется в результате коррозии свинца в количестве, эквивалентном реагирующему свинцу, ассоциирует молекулы кислой соли, причем возникает гидрат состава $[Pb(C_3H_7COO)_2(HC_3H_7COO)_2]_2 \cdot 2H_2O$. В отличие от аналогичных опытов с бензолом, насыщенным водой, в этом случае концентрация воды достаточна для ассоциации всех молекул растворенной соли. Однако необходимо подчеркнуть, что точность криоскопического метода в условиях наших опытов значительно снижена, хотя бы уже по той причине, что часть продуктов коррозии прилипает к образцу и выносится вместе с ним перед определением температуры замерзания раствора. Эгим, возможно, объясняются наблюдавшиеся при опытах величины повышения температуры замерзания Δt , несколько более высокие, чем вычисленные в предположении о возникновении гидрата (табл. 2).

Совершенно иная картина наблюдается в нафталиновых растворах масляной кислоты, где вследствие испарения воды нет условий для образования гидратов. В этих растворах при коррозии образуются безводные кислые соли того же состава — Pb(C₃H₇COO)₂(C₃H₂COOH)₂, что и в

елучае растворения Pb(C₃H₇COO)₂ (табл. 1).

Выводы

1. Изучены продукты коррозии свинца в углеводородных, бензоль-

ных и нафталиновых растворах масляной кислоты.

2. В процессе коррозии электрическое сопротивление раствора сначала падает, а затем начинает нарастать, причем выпадает осадок среднего бугирата. Предположение об образовании в начальной стадии кислой соли (точнее, гидрата ее), которая затем по мере коррозии переходит в среднюю, было подтверждено криоскопическим методом.

3. Крирскопическими измерениями обнаружена кислая соль $Pb(C_3H_7COO)_2 \cdot (C_3H_7COOH)_2$, возникающая при взаимодействии $Pb(C_3H_7COO)_2$ с раствором масляной кислоты в бензоле или нафталине. Эта соль образуется и при коррозии в нафталиновом растворе кислоты. Установлено образование гидрата $[Pb(C_3H_7COO)_2 \cdot (C_3H_7COOH)_2]_2 \ 2H_2OO$

после реакции $Pb(C_3H_7COO)_2$ с бензольным раствором масляной кислоты, насыщенным водою. Такой гидрат получается и при коррозии свинца в бензольном растворе масляной кислоты.

4. Вода, возникающая при коррозии в кислых углеводородных растворах, выполняет в них роль своеобразного структурообразователя, ассоциируя друг с другом молекулы образующейся одновременно кислой. соли.

Московский электротехнический институт связи

Поступила 14.I.1960

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Комитет Т-3В NACE по продуктам коррозии, Библиография по продуктам корро-
- зии Publ., 57—5, ч. I; Corrosion, 13, № 2, 41, 1957. 2. Комитет Т-3В NACE по продуктам коррозии Publ., 57—21, Библиография по продуктам коррозии, ч. II; Corrosion, 13, № 9, 33, 1957.
 3. D. Turnbull a. D. R. Frey, J. Phys. and Colloid. Chem., 51, 681, 1947.
 4. Л. Г. Гиндин и В. А. Казакова, Ж. прикл. химии, 24, 958, 1951.
 5. И. Н. Путилова и А. Р. Мягкова, Ж. прикл. химии, 32, 1319, 1959.

CORROSION PRODUCTS OF LEAD IN HYDROCARBON SOLUTIONS OF CARBOXYLIC ACIDS

I. N. Putilova and A. R. Myagkova (Moscow)

Summary

The corrosion products of lead in benzene and naphthalene solutions of butyric acid have been investigated. Measurements of the electrical resistance of the benzene solutions showed that in the process of corrosion the resistance first falls and then begins to increase, a precipitate forming of the neutral butyrate. An assumption that the acid salt (or to be more exact its hydrate) forms in the initial stage and then transforms to the neutral salt as the corrosion proceeds was confirmed subsequently with the aid of the cryoscopic method. The cryoscopic measurements revealed the presence of the acid salt Pb(C₃H₂COO)₂. ·(C₃ H₇ COOH)₂ formed by the reaction of Pb(C₃H₇ COO)₂ with butyric acid solution in benzene or naphthalene. This salt also forms during corrosion in naphthalene solution of the acid. The hydrate Pb(C₃H₇ COO)₃·C₃H₇ COOH)₂·2H₂O has been shown to form on reaction of Pb(C₃H₂COO)₂ with a water saturated benzene solution of butyric acid. It alsoforms during corrosion of lead in benzene solution of butyric acid. The water forming during corrosion in hydrocarbon solutions of acids plays the part of a specific structuration agent, associating molecules of the simultaneously forming acid salt with each other.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВОССТАНОВЛЕНИЯ АНИОНА $\operatorname{Fe}(\operatorname{CN})^{\circ}_{\varepsilon}$ НА КАПЕЛЬНОМ РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

О. А. Петрий и Н. В. Николаева-Федорович

Впервые восстановление аниона $Fe(CN)_6^{8^-}$ на ртутном капельном электроде было произведено Лингейном и Кольтгофом [4]. Авторы установили, что этот анион можно определять полярографически в 0,1 N растворе KCl в присутствии метилового красного. Однако при изучении восстановления $Fe(CN)_6^{3^-}$ в разбавленных растворах с общей концентрацией электролита, меньшей $10^{-2} N$, A. H. Фрумкиным и Γ . M. Флорианович [2] было обнаружено, что в области потенциалов более отрицательных, чем точка нулевого заряда электрода, наблюдается торможение реакции.

С увеличением общей концентрации раствора скорость реакции возрастала и уже при добавке КСl в концентрации 10^{-2} N к 10^{-3} N раствору К $_3$ Fe (CN) $_6$ достигался обычный предельный ток диффузии. В тех случаях, когда вместо КСl добавлялись соли поливалентных катионов, предельный ток достигался при значительно меньших концентрациях добавок. Такая зависимость скорости реакции от состава раствора являлась аналогичной той, которая наблюдалась при восстановлении аниона S $_2$ O $_8^2$, и наводила на мысль, что скорость восстановления Fe(CN) $_8^{3-}$, так же как и S $_2$ O $_8^{2-}$, определяется замедленным присоединением электрона к аниону.

Однако, в отличие от случая восстановления $S_2O_8^{2-}$, при восстановлении $Fe(CN)_6^{3-}$ не наблюдалось увеличения скорости реакции в области сильно отрицательных потенциалов. Для объяснения такой формы кривой $I-\phi$ из уравнения (1), выведенного А. Н. Фрумкиным и Г. М. Флорианович [2],

 $i = kc_a \exp \frac{\alpha F}{RT} \left(-\varphi + \frac{3+\alpha}{\alpha} \psi_1 \right),$ (1)

где c_a — объемная концентрация аниона, k — константа, приходилось прибегать к значениям $\alpha \approx 0.1$, причем и в этом случае теоретические кривые не воспроизводили полностью экспериментальные. Форму кривой I — ф восстановления $\mathrm{Fe}(\mathrm{CN})_6^{3^-}$ можно было объяснить и с точки зрения других представлений, например, медленностью проникновения аниона в поле двойного слоя [7] или протеканием предшествующей разряду химической реакции в пределах двойного слоя. Однако из экспериментальных данных, полученных А. Н. Фрумкиным и Г. М. Флорианович, нельзя было сделать однозначного вывода о механизме реакции.

В работе А. Н. Фрумкина и Г. М. Флорианович [1] было указано, что электровосстановление $Fe(CN)_6^{3-}$ обнаруживает значительно большую зависимость от концентрации посторонних катионов, чем процесс восстановления $S_2O_8^{3-}$. Как было обнаружено Г. М. Фуражковой [4], чувствительность реакции восстановления $Fe(CN)_6^{3-}$ к добавкам посторонних катионов столь велика, что для подавления спада тока на кривых I — ϕ бывает достаточно следов поливалентных катионов, которые могут попадать в раствор из некоторых недостаточно устойчивых сортов стекла. В работах Кивало и Лайтинена [5] и Кивало [5] утверждалось, что восстановлене $Fe(CN)_0^{3-}$

протекает без торможения и что данные, полученные А. Н. Фрумкиным и Г. М. Флорианович, являются неправильными. Однако в первой работе авторы пришли к этому заключению, проводя измерения в 0,01 N NaOH, где торможение реакции, действительно, не должно наблюдаться [6], а во второй — исследования проводились при высоких общих концентрациях электролита. Кроме того, не исключена возможность, что в исследованных Кивало растворах содержались следы поливалентных катионов.

В настоящей работе, часть данных которой была опубликована ранее [9], произведено детальное исследование электровосстановления аниона

 $Fe(CN)_6^{3-}$ на капельном ртутном электроде.

Экспериментальная часть

Изучение электровосстановления Fe(CN)₆⁸ проводилось на капельном ртутном электроде. Для измерения поляризационных кривых использовалась ячейка, подобная описанной ранее [10], изготовленная из иенского стекла [4]. Измерения проводились в атмосфере азота. Очистка азота от следов кислорода достигалась пропусканием азота через нагретую до 220° печь с инфузорной землей, на которую была напесена восавота через нагретую до 220° печь с инфузорнои землеи, на которую обла нанесена востановленная медь. В работе применялись два капилляра с круглыми сечениями; константы капилляров: скорость вытекания ртути $m_1 = 1.4$ и $m_2 = 1.25$ ме/сек, периоды капания $\tau_1 = 5.5$ и $\tau_2 = 6.1$ сек., измеренные в растворе 10^{-8} N Li₃Fe(CN)₆ + $+6 \cdot 10^{-8}$ N LiCl при потенциале $\phi = -0.5$ с. Потенциал ртутной капли измерялся при помощи обычной компенсационной схемы относительно нормального каломельного электрода (н. к. э.), по отношению к которому в работе приведены все потенциалы Сила тока определялась гальванометром типа M-21 чувствительностью $1 \cdot 10^{-9} a/мм$. Все опыты проводилась при комнатной температуре $20 + 2^{\circ}$. Измерения температурьного коаффициента реакции произволияться в возгичином температуре. Хорошо воспроизвольного возбранием поместате. Хорошо воспроизвольного выстранных поместате.

ного коэффициента реакции производились в воздушном термостате. Хорошо воспроизводимые результаты получались лишь до 30—35°. При более высокой температуре в условиях опыта, вероятно, происходило некоторое изменение состава раствора, при-

чина которого нами не выяснялась.

чина которого нами не выяснялась. Все приведенные в работе кривые электровосстановления $Fe(CN)_6^{3-}$ исправлены на токи заряжения ироизводилось следующим образом: кривые $I - \phi$ электровосстановления $10^{-3}~N~K_3Fe(CN)_6$ исправлялись на ток заряжения, измеренный в растворе $10^{-3}~N~K_4Fe(CN)_6$. Кривые, снятые в растворах $10^{-3}~N~K_3Fe(CN)_6$ с соответствующими добавками, попределяемые в растворах $10^{-3}~N~K_4Fe(CN)_6$ с соответствующими добавками. Поляризационные кривые, снятые в растворах $10^{-3}~N~L_1_2Fe(CN)_6$ и $10^{-3}~N~Cs_3Fe(CN)_6$ с добавками LiCl и CsCl соответствующих концентраций. Все использованные в растворах исправлялись на токи заряжения, измеренные в растворах LiCl и CsCl соответствующих концентраций. Все использованные в работе реактивы ищательно очищались. Применяемые соли дважды перекристаллизовывались из бидистиллата, а KCl и Na₂SO₄ дополнительно прокаливались. $K_3Fe(CN)_6$ и $K_4Fe(CN)_6$ были перекристаллизованы из бидистиллата 4 раза. Соли $Li_3Fe(CN)_6$ и $Cs_3Fe(CN)_6$ были получены нами из $K_3Fe(CN)_6$ по методике, описанной Мейером [11]. Для этого к раствору $K_3Fe(CN)_6$ добавлялся раствор $A_{23}Fe(CN)_6$ тщательно промывался декантацией и затем встряобразовавшийся осадок $A_{23}Fe(CN)_6$ тщательно промывался декантацией и затем встря-

Все растворы приготовлялись на дважды перегнанной воде. Применявшаяся в работе ртуть подвергалась химической очистке, а затем дважды перегонялась в вакууме. В работе приведены только те части кривых $I-\phi$, которые относятся к отрицательным зарядам поверхности, так как части кривых, относящиеся к положительным зарядам поверхности, обычно искажены полярографическими максимумами пер

вого рода.

Результаты исследования. восстановлении При $Fe(CN)_6^{3-}$ на ртутном капельном электроде из раствора $10^{-3} N K_3 Fe(CN_6) +$ + 3 ·10-2 N KCl наблюдается нормальная поляризационная кривая (рис. 1 в [9]). Предельный ток, равный 0,94 ца при 25°, хорошо совпадает со значением, вычисленным по уравнению Ильковича с $D=8.9\cdot 10^{-6}$ см²/ /сек, рассчитанным по уравнению Нернста [9]. После исправления предельного тока на изменение периода капания с потенциалом предельный ток не зависит от потенциала.

В случае меньших общих концентраций электролита на кривых электровосстановления аниона $Fe(CN)_{3}^{-}$ наблюдается спад тока (рис. 1 в [9]) в области потенциала точки нулевого заряда ртути, что находится в соответствии с данными Γ . М. Флорианович и А. Н. Фрумкина [1]. С ростом отрицательного значения потенциала ток достигает своего минимального значения и затем практически не меняется с потенциалом. Измере-

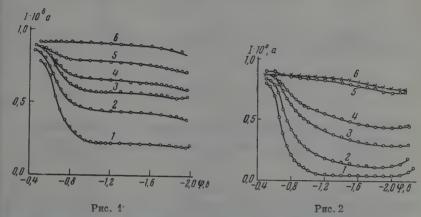


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления 10^{-3} N Cs₃Fe (CN)₆ в присутствии CsCl в концентрациях: 1-0; $2-3\cdot10^{-4}$; $3-5\cdot10^{-4}$; $4-10^{-3}$; $5-2\cdot10^{-3}$; $6-5\cdot10^{-3}$ N

Рис. 2. Поляризационные кривые восстановления 10^{-3} N Li $_3$ Fe (CN) $_6$ в присутствии LiCl в концентрациях: 1-0; $2-10^{-3}$, $3-2\cdot10^{-3}$; $4-3\cdot10^{-3}$; $5-10^{-2}$; $6-3\cdot10^{-2}$ N

ния, произведенные в растворе $10^{-3}~N~K_3$ Fe (CN)₆, показали, что величина минимального тока не зависит от высоты ртутного столба и, следовательно, минимальный ток в этом растворе имеет чисто кинетическую природу. Аналогичные кривые со спадом тока наблюдались нами в растворах $2 \cdot 10^{-3}~N$ и $3 \cdot 10^{-3}~N$ К $_3$ Fe (CN)₆ и $10^{-3}~N$ Li $_3$ Fe(CN)₆ и $10^{-3}~N$ Сs $_3$ Fe (CN)₆ с добавками LiCl и CsCl соответственно (рпс. 1 и 2). В растворах $10^{-3}~N$ Li $_3$ Fe(CN) $_6$ с добавками LiCl после прохождения тока через минимум наблюдается некоторое увеличение тока при потенциалах, более отрицательных, чем — 2,0 c. Увеличение тока невелико и становится еще меньше, когда при увеличении концентрации добавки LiCl скорость реакции возрастает и все большее влияние на общую скорость процесса

начинает оказывать диффузия аппона к поверхности электрода.

Для определения зависимости скорости восстановления $Fe(CN)_6^{3-}$ от потенциала поляризационные кривые были исправлены на концентрационную поляризацию с учетом изменения перпода капания τ и скорости вытекания ртути m с потенциалом. Исправления производились по уравнению точной теории концентрационной поляризации для реакций первого порядка на капельном электроде, развитой Н. Мейманом и В. С. Багоцким [12]. В этой теории учитывается, что при протекании необратимой электродной реакции быстрота убывания концентрации реагигу к ших частиц у поверхности электрода по мере роста капли зависит от скорости реакции и скорости подачи новых частиц из глубины раствора посредством диффузии. Расчет, проведенный Мейманом, показывает, что концентрация разряжающейся частицы у поверхности электрода для реакций первого порядка, т. е. реакций, подчиняющихся уравнению $i = (1/\beta) c_3$ (где i — плотность тока и $1/\beta$ — константа скорости реакции, в общем случае зависящая от потенциала), является функцией безразмерного параметра μ , в который входит время, коэффициент диффузии D и $1/\beta$. В момент отры-

ва капли этот параметр равен

$$\mu_0 = \frac{\tau^{1/2}}{\sqrt{\frac{7}{3} nFD^{1/2} \beta}},$$

отсюда

$$\frac{1}{\beta} = \frac{\sqrt{\frac{7}{3}} nFD^{1/2}\mu_0}{\tau^{1/2}} . \tag{2}$$

Соотношение (2) позволяет рассчитать исправленную на концентрационную поляризацию константу скорости реакции. Так как $i=(1/\beta)c_a$, то

$$i = \frac{\sqrt{\frac{7}{3}} n F D^{1/2} \mu_0 c_a}{\tau^{1/2}} \,. \tag{3}$$

Для практического использования уравнения (3) мы заменили $nFD^{^{1/2}}c_a$ на $\frac{\overline{I}_d}{0.627\,m^{^2}\,^2{
m c}^{^{1/a}}}$ (I_d — средний предельный ток диффузии). Тогда

$$i = \frac{\bar{I}_d \mu_0}{0.41 \, m^{2/s} \tau^{1/s}}.\tag{4}$$

При расчете исправленных на концентрационную поляризацию кривых по уравнению (4) для каждого исследуемого раствора необходимо найти значения m, τ , \overline{I}_d и μ_0 при различных потенциалах.

Величины m и τ определялись непосредственно на опыте. \bar{I}_d на кривых со спадом можно установить экспериментально лишь для $\phi=-0.5$. Величины предельного тока при других потенциалах, т. е. те значения \bar{I}_d , которые наблюдались бы, если бы электровосстановление при этих потенциалах в растворах с данной общей концентрацией электролита протекало без торможения, рассчитывались нами из значения предельного тока диффузии \bar{I}_d в растворе с такой наименьшей концентрацией постороннего электролита, при которой торможение уже не наблюдается, величины \bar{I}_d^r , т. е. значения предельного тока при $\phi=-0.5$ в этом растворе, и величины предельного тока \bar{I}_d^r при $\phi=-0.5$ в исследуемом растворе из пропорции *

$$\frac{\bar{I}_d}{\bar{I}_d'} = \frac{\bar{I}_d'''}{\bar{I}_d'} \,. \tag{5}$$

Таким образом, при расчете учитывались как изменение величины \bar{I}_d с потенциалом из-за изменения τ , так и различие в предельных токах для растворов с разной концентрацией электролита, обусловленное эффектом миграции. Наконец, значение μ_0 определялось по приведенной кривой концентрационной поляризации, рассчитанной Мейманом и Багоцким, для чего из экспериментальных данных находилось отношение \bar{I}/\bar{I}_d , где \bar{I} — средний ток, а \bar{I}_d — вычисленный предельный ток в исследуемом растворе при том потенциале, при котором ток реакции равен \bar{I} . Произведенные по уравнению (4) расчеты (рис. 3 и 8, а) показывают, что скорость электровосстановления $\mathrm{Fe}(\mathrm{CN})_6^3$ после достижения минимума возрастает с дальнейшим ростом потенциала на 30—40%. Отсутствие подъема на экспериментальных кривых связано с тем, что скорость вос-

^{• * *} Справедливость использования соотношения (5) вытекает из того факта, что существование в разбавленных растворах объемного падения потенциала эквивалент но уменьшению коэффициента диффузии аниона [2].

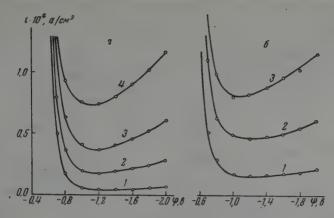


Рис. 3. Кривые электровосстановления аниона $\mathrm{Fe}(\mathrm{CN})_6^{3-}$, исправленые по уравнению (4), в растворах: $a=40^{-3}~N_{\mathrm{c}}\mathrm{K}_{\mathrm{3}}\mathrm{Fe}(\mathrm{CN})_6$ с добавками KCl: $I=0;~2-5\cdot 10^{-4};~3-40^{-3};~4-1,5\cdot 10^{-3}~N;~6-10^{-3}~N$ Cs₃ $\mathrm{Fe}(\mathrm{CN})_6$ с добавками CsCl: $I=0;~2-3\cdot 10^{-4};~3-5\cdot 10^{-4}~N$

становления Fe(CN)₆³ лишь медленно растет с потенциалом, тогда как поверхность ртутной капли, которой пропорционален кинетический ток, быстро убывает с увеличением отрицательного заряда электрода. Если отложить логарифмы исправленных величин токов электровос-

Если отложить логарифмы исправленных величин токов электровосстановления в растворах $10^{-3} N \text{ Li}_3 \text{Fe}(\text{CN})_6$, $K_3 \text{Fe}(\text{CN})_6$ и $\text{Cs}_3 \text{Fe}(\text{CN})_6$ с добавками соответственно LiCl, KCl и CsCl против логарифмов соответствующих концентраций катионов, то точки ложатся на прямые с коэффициентами наклона 3,0 в случае растворов $\text{Li}_3 \text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{LiCl}$ и 3,2 — для растворов $K_3 \text{Fe}(\text{CN})_6$ и $\text{Cs}_3 \text{Fe}(\text{CN})_6$ с добавками соответственно KCl и CsCl (рис. 4, a). Это означает, что скорость восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^3 - \text{растет}$ пропорционально концентрации посторонних катионов в степени 3,0—3,2. Из рис. 4, a, видно, что скорость восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^3 - \text{возрастает}$ в ряду $\text{Li}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$. При замене Li^+ на равную концентрацию

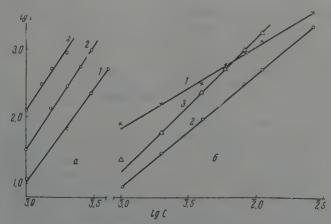


Рис. 4. Зависимость скорости электровосстановления анионов: a — Fe (CN) $_6^{3-}$ от концентрации катионов: 1 —Li⁺; 2— K⁺ и 3— Cs⁺ и 6 — S₂O $_8^{2-}$ от концентрации K⁺ при потенциалах: 1 — 0,8; 2 — 1,05; 3—1,35

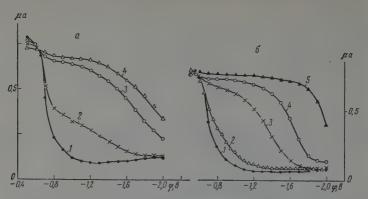


Рис. 5. Кривые электровосстановления 10^{-3} N K₃Fe(CN)₆ в присутствии: $a-[(\mathrm{CH_3})_4\,\mathrm{N}]_2\mathrm{SO}_4$ в концентрациях: I-0; $2-10^{-4}$; $3-5.10^{-4}$; $4-10^{-3}$ N; $6-[(\mathrm{C_2H_5})_4\,\mathrm{N}]_2\,\mathrm{SO}_4$ в концентрациях: 1-0; $2-10^{-5}$; $3-4\cdot10^{-5}$; $4-10^{-4}$; $5-10^{-8}$ N

 $K^{\scriptscriptstyle +}$ скорость реакции увеличивается в 2 раза, а при переходе от $K^{\scriptscriptstyle +}$ к равной концентрации $Cs^{\scriptscriptstyle +}$ — в 4 раза.

В случае восстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ зависимость скорости реакции от концентрации посторонних катионов c изменяется c потенциалом. В растворах $10^{-3}N$ $K_2S_2O_8$ c добавками KCl скорость реакции пропорциональна $c^{1,3}$ при $\phi=-0.8$, $c^{1,7}$ при $\phi=-1.05$ и $c^{2,0}$ при $\phi=-1.35$ (рис. 4.6). В растворах $10^{-3}N$ $K_2S_2O_8$ c добавками CsCl зависимость скорости реакции от концентрации постороннего катиона была определена лишь приближенно, так как в исследуемых растворах всегда присутствовали катионы K^+ . Оказалось, что скорость реакции изменяется от пропорциональности $c^{1,2}$ при $\phi=-0.75$ до пропорциональности $c^{1,9}$ при $\phi=-1.3$. Отношение скоростей реакции восстановления $S_2O_8^{2-1}$ в присутствии равных концентраций C_8^+ и K^+ равно 7.

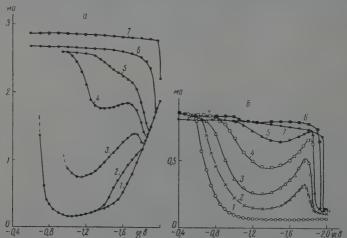


Рис. 6. a — Поляризационные кривые восстановления 10^{-3} N $K_2S_2O_8$ в присутствии $[(C_5H_{11})_4$ N] Вг в концентрациях: 1—0; 2— $2 \cdot 10^{-5}$; 3— $3 \cdot 10^{-5}$; 4— $4 \cdot 10^{-5}$; 5— $5 \cdot 10^{-5}$; 6— 10^{-4} ; 7— 10^{-3} N; 5—поляризационные кривые восстановления 10^{-3} N K_3 F_6 (CN) $_6$ в присутствии $[(C_6H_{19})_4$ N] Вг в концентрациях: 1—0; 2— $5 \cdot 10^{-6}$; 3— 10^{-5} ; 4—1, $5 \cdot 10^{-5}$; 5— $2 \cdot 10^{-5}$; 6— $5 \cdot 10^{-5}$; 7— 10^{-4} N

При увеличении заряда катиона фона скорость электровосстановления $Fe(CN)_6^{3-}$ возрастает. Полное снятие эффекта торможения в присутствии K^+ происходит при концентрации $KCI(3\cdot 10^{-2}N)$, в то время как La^{3+} для снятия торможения достаточно ввести в концентрации $5\cdot 10^{-6}N$.

Все исследованные нами органические катионы $[(CH_3)_4N]^+$, $[(C_2H_5)_4N]^+$, $[(C_4H_9)_4N]^+$, $[(C_6H_{11})_4]^+$, $[(C_6H_{13})_4N]^+$ увеличивают скорость восстановления $Fe(CN)_3^{3-}$ во всей области потенциалов их адсорбции (рис. 5 и

рис. 6, б). Эффективность их действия возрастает с увеличением концентрации и длины углеродной цепи. В случае добавки $[(C_6H_{13})_4N]^+$ наблюдается усиление действия этого катиона на скорость реакции при сильно отрицательных потенциалах (рис. 6, б). При изучении влияния $[(C_5H_{11})_4N]^+$ и $[(C_6H_{13})_4N]^+$ на восстановление $S_2O_8^{2^-}$

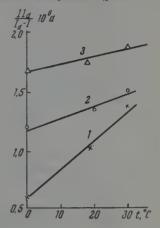


Рис. 7. Зависимость скорости электровосстановления $Fe(CN)_6^8$ от температуры в растворах:

 $1-10^{-3}$ N Li₃Fe (CN)₆ + 3·10⁻³ N LiCl; $2-10^{-3}$ N K₃Fe (CN)₆ + 1,5·10⁻³ N KCl; $3-10^{-3}$ N CsFe (CN)₆ + 10^{-3} N CsCl

также наблюдается усиление влияние катионов на скорость восстановления, несмотря на уменьшение степени заполнения поверхности органическими катионами с ростом отрицательного значения потенциала (рис. 6, a). Эти эффекты, вероятно, аналогичны наблюдавшимся ранее при изучении действия $[(C_4H_9)_4N]^+$ на восстановление $PtCl_4^{2-}$ и могут быть объяснены на основании предположения о деформации органических катионов большого размера в области высоких отрицательных зарядов поверхности, приводящей к изменению соотпошения между положением центра активированного комплекса разряжающегося аниона и положительным зарядом катиона * [14].

Галоидные анионы Cl⁻ и Br⁻ не оказывают влияния на скорость восстановления $Fe(CN)_6^{3-}$ при отрицательных зарядах поверхности. Увеличение заряда анионов фона в ряду $Cl^- < SO_4^{2-} < Fe (CN)_6^{4-}$ приводит к уменьшению скорости реакции (рис. 3 в [9]). Аналогичный эффект, но значительно слабее выраженный, наблюдается и при восстановлении $S_2O_8^{2-}**$.

Температурный коэффициент реакции восстановления $Fe\ (CN)_6^{3-}$ имеет положительное значение и зависит от природы катионов фона (рис. 7).

** Уменьшение концентрации катиона в растворах K_4 Fe(CN) $_6$ из-за образования K Fe(CN) $_6^{8}$ [16] слишком мало, чтобы оказать заметное влияние на скорость восста-

новления.

^{*} При изучении \$электровосстановления, имеющего плоское строение аниона $\operatorname{PtCl}_{2}^{A}$, в присутствии $[(C_4\Pi_9)_4N]^+[14]$ было получено ускорение этой реакции органическим катионом в той области потенциалов, где, согласно измерениям дифференциальной емкости, происходила его деформация. При восстановлении $S_2O_8^{2-}$ усиление влияния органического катиона, обусловленное его деформаций, удалось наблюдать в присутствии катиона большего размера $[(C_5H_{11})_4N]^+$. На восстановлении $\operatorname{Fe}(CN)_6^{3-}$ сказывается лишь деформация катиона такого большого размера, как тетрагексиламмоний. На основании этого можно заключить, что расстояние от поверхности электрода до центра активированного комплекса разряжающегося аниона, повидимому, возрастает в ряду $\operatorname{PtCl}_4^{2-} < S_2O_8^{2-} < \operatorname{Fe}(CN)_6^{8-}$.

Обсуждение результатов

Детальное исследование восстановления $\mathrm{Fe}\ (\mathrm{CN})_6^{3-}$ показывает, что эта реакция во многих случаях обнаруживает полную аналогию с процессом электровосстановления аниона $\mathrm{S}_2\mathrm{O}_8^{2-}$, для которого была показана количественная применимость теории замедленного разряда [2]. В пред-

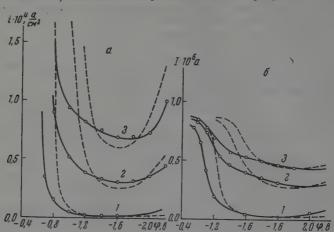


Рис. 8. а — Зависимость скорости электровосстановления Fe (CN) $_6^3$ от потенциала, наблюдаемая на опыте (сплошная кривая) и рассчитанная по уравнению (1) (пунктир) в растворах $10^{-3} N \, \mathrm{Li}_3^3 \mathrm{Fe}$ (CN) $_6$ с добавками LiCl в концентрациях: I = 0; $2 - 2 \cdot 10^{-3} \, N$; $3 - 3 \cdot 10^{-3} \, N$. 6) Сопоставление опытных (сплошная кривая) и рассчитанных (пунктир) поляризационных кривых восстановления $10^{-3} N \, \mathrm{Li}_3 \mathrm{Fe}$ (CN) $_6$ в присутствии LiCl в концентрациях: 1 - 0; $2 - 2 \cdot 10^{-3} N$; $3 - 3 \cdot 10^{-3} N$

положении, что скорость восстановления $Fe(CN)_6^{3-}$ определяется замедленным присоединением электронов к частице $Fe(CN)_6^{3-}$ в пределах двойного слоя, нами был проведен расчет кривых электровосстановления $Fe(CN)_6^{3-}$ по уравнению (1), как ранее это было сделано при расчете кривых восстановления $S_2O_8^{2-}$, с тем отличием, что учет концентрационной поляризации производился по точной теории Меймана—Багоцкого. Величина α определялась по восходящей части исправленных кривых и оказалась равной 0,16. При сопоставлении теоретических и экспериментальных кривых точка нулевого заряда принималась равной 0,48 и k оказалось равным 1,25 \cdot $10^{12}a \cdot cm/monb$. Как видно из рис. 8, теоретических и жривые передают общую форму экспериментальных, однако между ними имеются и различия, достигающие в области потенциалов от 1,2—2.0 \sim 20%.

Из уравнения (1) следует, что скорость восстановления трехзарядного аниона должна возрастать с увеличением концентрации однозарядного катиона фона в степени $3+\alpha$ и аналогично двузарядного: $2+\alpha$, если учитывать логарифмическую зависимость ψ_1 -потенциала от концентрации электролита *. Этот вывод подтверждается в случае электровосстановле-

^{*} Этот вывод справедлив в том случае, если расстояние между поверхностью электрода и центром активированного комплекса разряжающегося аниона равно радиусу катиона. В общем случае, если плоскость, на которой располагаются центры зарядов активированных комплексов разряжающихся анионов, расположена ближе к поверхности электрода, чем плоскость расположения зарядов посторонних катионов, то зависимость от концентрации катионов должна быть меньше, чем указано в тексте.

ния аниона Fe (CN)3-. При восстановлении S₂O₂- скорость реакции в области достаточно отрицательных потенциалов, где соблюдается логарифмическая зависимость Фі-потенниала от концентрации катионов, пропорциональна с2,0, тогда как должна наблюдаться пропорциональность $c^{2+\alpha}$. Расхождение можно объяснить, если учесть, во-первых, приведенное на стр. 2006 замечание; во-вторых, в растворах с малой концентрацией электролита при восстановлении S₂O₈²⁻ существует отрицательное объемное падение потенциала [2]. Наличие объемного падения потенциала приводит к тому, что концентрация катионов в околоэлектродном слое в этом случае оказывается больше, чем равновесное ее значение в растворах с таким же содержанием катионов, но без объемного падения потенциала. Это эквивалентно тому, что при построении зависимости скорости реакции от концентрации катионов концентрации растворов для малых токов нужно брать несколько большими, чем они есть на самом деле. При восстановлении трехзарядного аниона Fe(CN)3- величина объемного падения потенциала значительно меньше, чем в случае S₂O₂-, и не приводит к столь существенному изменению зависимости скорости реакции от концентрации катионов.

Следует заметить, что зависимость скорости восстановления от концентрации фона не может служить критерием правильности выбранного механизма реакции. Так, если предположить, что скорость восстановления $Fe\ (CN)_6^{3-}$ определяется скоростью образования частиц $MFe\ (CN)_6^{2-}$, $M_2Fe\ (CN)_6$ или $M_3Fe\ (CN)_6$ в пределах двойного слоя, то должна наблюдаться пропорциональность скорости реакции $c^{3,0}$. Если принять, что восстановление $Fe\ (CN)_6^{3-}$ протекает по уравнениям M^+ + $Fe\ (CN)_6^{3-}$ + e или $2M^+$ + $Fe\ (CN)_6^{3-}$ + e -, подобно тому, как предположил Гирст [13] для объяснения восходящей ветви кривой восстановления $S_2O_8^{2-}$, и положить, что существует равновесие между частицами $MFe\ (CN)_6^{2-}$ или $M_2Fe\ (CN)_6^{-}$ у поверхности электрода и в объеме раствора, то скорость реакции должна быть пропорциональна $c^{3+\alpha}$. Аналогичное рассмотрение в случае процесса восстановления $S_2O_8^{2-}$ показывает, что скорость этой реакции при протекании ее по различным механизмам должна быть пропорциональна либо $c^{2+\alpha}$, либо $c^{2,0}$.

Как было показано, уравнение (1) приближенно описывает форму кривых $I-\phi$ восстановления Fe (CN) $_6^{3-}$ и объясняет зависимость скорости реакции от концентрации и заряда катиона фона. Для объяснения зависимости скорости реакции и температурного коэффициента реакции от радиуса катиона фона и влияния на скорость реакции специфически не адсорбирующихся анионов, необходимо учитывать, что ψ_1 -потенциал на определенном расстоянии от поверхности электрода не является постоянной величиной, а изменяется в непосредственной близости от катионов, около которых анионы должны концентрироваться. Таким образом, мы приходим к выводу, что в поверхностном слое образуются катионные мостики, первые представления о которых были даны в более ранних работах в связи с необходимостью объяснить значения температурного коэффициента реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$ и влияние на скорость этой реакции радиуса катионов фона [15,3].

Справедливость вывода, что скорость восстановления $Fe(CN)_6^{3-}$ определяется замедленным присоединением электрона к частице $Fe(CN)_6^{3-}$ и необходимость учета взаимодействия с катионами в пределах двойного слоя вытекает еще из следующих соображений. Предположим, что восстановлению подвергаются ионы $Fe(CN)_6^{3-}$, и не будем учитывать неравномерность распределения потенциала вдоль поверхности электрода. Концентрация аниона у поверхности электрода в $10^{-3}N$ растворе, равная

 $c_a e^{3\psi_1 F.RT}$, при $\phi = -2.0$ ($\psi_1 = -0.245$) составляет $\sim 10^{-19}$ моль см⁻³. Следовательно, количество разряжающегося вещества в слое толщиной 10^{-7} см у поверхности электрода составит $\sim 10^{-26}$ моль см⁻², т. е. приходим к выводу, что на единицу поверхности будет приходиться менее одной молекулы реагирующего вещества. Таким образом, при указанных условиях восстановление трехзарядного аниона вообще не должно было бы протекать. Наряду с этим расчет скорости проникновения анионов в поле двойного слоя по В. Г. Левичу [7] показывает, что даже в случае двухзарядного аниона рассчитанные величины токов значительно меньте наблюдаемых на опыте при сильно отрицательных потенциалах. Наконец, можно сохранить классическую картину строения двойного слоя и считать, следуя Гирсту [13], что восстанавливаются ионы МFe (СN) или даже M₂Fe (CN)₆. Если рассчитать константу скорости рекомбинации М и Fe $(CN)_6^{3-}$ с образованием MFe $(CN)_6^{2-}$ по теории столкновений, принимая, что реакция

$$M^+ + Fe (CN)_6^{3-} \rightarrow MFe (CN)_6^{2-}$$
 (6)

слева направо идет без энергии активации, то для $T=293^\circ$ и предположив, что эффективный диаметр частицы MFe $(CN)_6^{2-}$ равен $4 \cdot 10^{-8}$ см, получим, что константа скорости реакции должна иметь значение 1,3 1011 л. моль-1 сек *. Константу равновесия указанной реакции можно оценить, если принять, что в 10-3N растворе M₃Fe (CN)₆ имеется приблизительно 1% ионных пар MFe $(CN)_6^{2-}$, что является, по-видимому, несколько завышенной величиной. Тогда константа равновесия реакции (6) составит 3.10-2моль.л-1. Расчет толщины реакционного слоя реакции (6) на основании этих величин дает значение порядка 5·10⁻⁸см, если коэффициент диффузии принять равным $10^{-5} cm^2 \cdot ce\kappa^{-1}$. Таким образом, толщина реакционного слоя значительно меньше толщины диффузного, так как последняя в $10^{-3}N$ растворе составляет $\sim 10^{-6}$ см. Поэтому предположение о протекании реакции (6) сводится к предположению об образовании катионных мостиков с катионами, адсорбированными на поверхности ртути **. Наконец, если принять, что восстанавливаются частицы M_2 Fe $(CN)_6$ с зарядом, равным 1, то для объяснения наблюденной формы кривой приходится прибегать к неправдоподобно малому значению $\alpha \sim 0.05$.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность акад. А. Н. Фрумкину за постоянную консультацию и внимание к работе.

Выводы

- 1. Исследовано влияние состава раствора и температуры на скорость электровосстановления Fe (CN)₆^{3—} на ртутном капельном электроде.
- 2. Поляризационные кривые восстановления Fe (CN)₆ исправлены на концентрационную поляризацию по уравнению точной теории концентрационной поляризации для реакции первого порядка на капельном ртутном электроде Н. Меймана и В. С. Багоцкого с учетом изменения т и т с потенциалом.

Расчет показывает, что скорость электровосстановления Fe (CN)6 после достижения минимума возрастает с дальнейшим ростом потенциала на 30-40%. Таким образом, поляризационная кривая восстановления

^{*} Если учитывать заполнение объема молекулами растворителя, то для константы скорости можно получить значение на один порядок выше.

**Толщина реакционного слоя может превысить толщину диффузного лишь в том случае, если принять, что рекомбинация М+ и Fe (CN) - требует энергии активации > 4 ккал.

Fe (CN)₆ имеет форму, аналогичную форме кривой электровосстановления аниона $S_2O_8^{2-}$.

3. Показано, что при увеличении концентрации индифферентного электролита скорость восстановления Fe(CN)6- растет пропорционально концентрации однозарядных катионов в степени 3,0-3,2, а скорость восстановления $S_2O_8^{2-}$ в области сильно отрицательных потенциалов в степени 2,0.

4. На основании совокупности полученных экспериментальных результатов и рассмотрения различных предположенных в настоящее время схем электровосстановления анионов сделан вывод, что скорость восстановления Fe (CN)₆³⁻ определяется замедленным присоединением электрона к частице $Fe(CN)_6^{3-}$ в пределах двойного слоя.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила **16.I.**1960

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Lingane, J. Kolthoff. J. Amer. Chem. Soc., 61, 825, 1939.
2. А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, Докл. АН СССР, 80, 907, 1951; Ж. физ. химии, 29, 1827, 1955.
3. А. Н. Фрумкин, Н. В. Николаева-Федорович, Вестн. Московск. ун-та, № 4, 769, 1957.
4. Г. М. Фуражкова, Дипломная работа, Хим. фак. МГУ, 1955.
5. Р. Кіvalo, Н. Laitinen, J. Amer. Chem. Soc., 77, 5205, 1955; Р. Кіvalo, J. Phys. Chem., 61, 1126, 1957.
6. А. Frumkin, N. Nikolajeva, J. Chem. Phys., 26, 1552, 1957.
7. В. Г. Левич, Докл. АН СССР, 87, 309, 1949; 124, 869, 1959.
8. А. Frumkin, Trans. Faraday Soc., 55, 156, 1959.
9. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Н. В. Николаева-Федорович, Докл. АН СССР, 128, 1006, 1959.
10. З. А. Иофа, А. Н. Колычев, Ж. физ. химии, 14, 58, 1940.
11. Ј. Меует, Z. anorgan. Chem., 115, 206, 1921.
12. Н. Мейман, Ж. физ. химии, 22, 1454, 1948; В. С. Багоцкий, Ж. физ. химии, 22, 1466, 1948.
13. L. Gierst, Cinétique d'approche et réactions d'electrodes irréversibles, Brusse-

- 13. L. Gierst, Cinétique d'approche et réactions d'electrodes irréversibles, Brusse-
- 168, 1958.

 14. Н. В. Николаева Федорович, Л. А. Фокина, О. А. Петрий, Докл. АН СССР, 122, 639, 1958; Н. В. Николаева Федорович, О. А. Петрий, Ж. физ. химии, 35, 1270 (1961).

 15. А. Н. Фрумкин, Тр. 4-го совещания по электрохимии, 1956, изд. 7-е, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 21; Н. В. Николаева, Б. Б. Дамаскин,
- там жө, стр. 150.

16. S. Cohen, R. Plane, J. Phys. Chem., 62, 1096, 1957.

REDUCTION MECHANISM OF THE Fe (CN)₆³⁻ ANION ON A DROPPING MERCURY ELECTRODE

O. A. Petrii and N. V. Nikolaeva-Fedorovich (Moscow)

Summary

The effect of the solution composition and of temperature on the rate of electroreduction of Fe(CN)3- on a dropping mercury electrode has been investigated. It has been shown that the rate, after reaching a minimum, increases by about 30-40% on further Increase in potential. With increase in concentration of the supporting electrolyte the reaction rate increases proportionately to the concentration of univalent cations by a power of 3.0-3.2. Based on the results obtained it has been concluded that the rate of Fe(CN)3- reduction is determined by the slow annexation of an electron by the Fe(CN)3particle within the boundary of the double layer.

ФОТОИОНИЗАЦИЯ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВАКУУМНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА *

Ф. И. Вилесов

Потенциалы ионизации широко используются для решения ряда проблем [1]. В частности, они являются одной из основных характеристик электронной оболочки изолированных молекул и поэтому способствуют более глубокому пониманию структуры последних.

До последнего времени первые потенциалы ионизации, соответствую-

щие процессу элементарной ионизации по схеме

$$AB + E \rightarrow AB + e$$
,

определялись двумя методами: методом электронного удара с применением масс-спектрометрической техники и методом изучения электронных спектров поглощения в области вакуумного ультрафиолета [2]. Ряд недостатков указанных методов привели к необходимости разработки в последние годы нового метода, основанного на фотоотщеплении электронов из исследуемых молекул при облучении их фотонами большой энергии и названного методом фотоионизации.

Экспериментальная часть

Для выделения монохроматической радиации использовался вакуумный спектрофотометр, описанный ранее [3]. Для регистрации тока исполь-

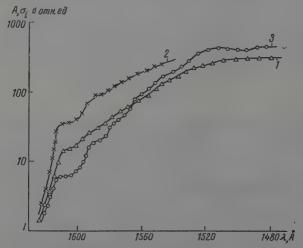


Рис. 1. Фотоионизация паров анилина: 1 — выход ионизации, измеренный методом a; 2 — эффективность ионизации, полученная методом e; 3 — эффективность ионизации, измеренная методом δ

^{*} Работа доложена на VIII Менделеевском съезде А. Н. Терениным.

вовались три метода: а) метод конденсатора, б) метод счетчика Гейгера,

в) метод ионизационной камеры с газовым усилением.

Для иллюстрации описанных методов на рис. 1 приведены экспериментальные кривые выхода и эффективности понизации в относительных единицах для анилина, вычерченные в полулогарифмическом масштабе. В табл. 1 приведены первые потенциалы ионизации, измеренные различными методами. Эти данные показывают, что все три вышеуказанных метода в пределах погрешности эксперимента, порядка 0,02 эв, дают одинаковые результаты.

Фотопонизация метилзамещенных бензола. Потенциалы ионизации первых членов ряда метилзамещенных бензола были

тенциалы ионизации первых членов измерены спектроскопически в работе [5] с точностью \pm 0,1—0,005 ве, так как у этих соединений были обнаруженырезкие полосы поглощения, образующие серии Ридберга, сходящиеся к пределам, соответствующим потенциалам ионизации. В [4] и затем в итоговой статье [6] были приведены потенциалы ионизации этих же производных, измеренные методом фотоионизации. Несколько позже авторы [7] определили потенциалы ио-

	Первы	те потен изации,	циалы
Соедицения	метод а	метод б	метод в
Бензол р-Ксилол Дурол Анилин Диметиланилин	9,24 8,44 8,03 7,70 7,35	9,24 8,45 8,05 7,68 7,33	8,45 8,04 7,68

низации изомеров триметилбензола, измеренные этим же методом. Наши данные потенциалов ионизации большинства метилироизводных бензола, измеренные вышеописанными методами, были приведены в статье [8].

С целью дальнейшего изучения влияния метпльных групп на величину энергии фотоотрыва одного из л-электронов бензольного кольца нами были измерены потенциалы ионизации метплзамещенных бензола вплоть до гексаметилбензола. Результаты приведены в табл. 2, а на рис. 2 вы-

Таблица...2
- Первые потенциалы тонизации метилзамещенных бензола, полученные фотоэлектрическими методами

	Потенциаль	и ионизации		Потенциалы ионизации		
Соединения	наши данные данные [4, 6]		Соединения	наши данные	данные [4, 6]	
Бензол Толуол о-Ксилол м-Ксилол п-Ксилол	$8,81 \pm 0,02$ $8,56 \pm 0,02$	9,245±0,01 8,82±0,01 8,56±0,01 8,56±0,01 8,445±0,01	Мезитилен Дурол Пентаметилбен- зол Гексаметилбен- зол	8,41±0,02 8,05±0,02 7,92±0,02 7,85±0,02	8,39±0,02 — —	

черчена зависимость величины потенциала ионизации от количества замещенных атомов водорода в бензольном кольце.

Рассмотрение этих данных показывает, что с увеличением количества заместителей происходит регулярное уменьшение потенциалов ионизации в метилзамещенных бензола, причем разность потенциалов ионизации между соседними членами ряда постепенно уменьшается при переходе к более высоким членам, так что между пентаметилбензолом и гексаметилбензолом она составляет всего 0,07 эв, в то время как между бензолом и толуолом разность потенциалов ионизации равна 0,43 эв.

Изменение потенциала ионизации, которое вызывается замещением, численно равно разности изменений энергий основного состояния молекулы и основного состояния соответствующего иона [2].

При замещении одного или нескольких атомов водорода в бензольном кольце метильными группами происходит некоторая передача электрон-

ного заряда заместителей в кольцо, вызванная, видимо, как индукционным эффектом, так и эффектом 5, п-сопряжения; при этом энергия основного состояния понижается и при неизменном положении нормального уровня иона должно произойти повышение потенциала понизации. Последнее не согласуется с опытом, и мы должны считать, что одновременно с уменьшением энергии основного состояния молекулы происходит более значительное понижение нормального уровня иона, вызванное взаимодействием положительной дырки бензольного кольца, образованной удалением

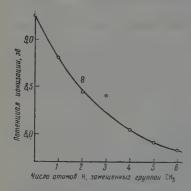


Рис. 2. Изменение потенциалов фотоионизации метилироизводных бензола от количества замещенных атомов водорода метильной группой в бензольном кольце

одного из л-электронов, с метильными группами. В первом приближении понижение уровня основного состояния молекулы при замещении может быть выражено величиной неаддитивности теплоты сгорания, называемой энергией стабилизации.

В табл. 3 приведены энергии стабилизации метилпроизводных бензола в ккал/моль относительно бензола, приведенные к одной метильной группе. Для первых членов ряда до мезитилена данные взяты из работы [7]. Для более высоких членов ряда в литературе пока нет надежных термохимических данных. Основываясь на неизменном вклапе каждой метильной группой в энергию стабилизации первых членов ряда, мы допустили для дурола, пентаметилбензола и гексаметилбензола этот вклад равным 2,8 ккал/моль и подсчитали энергии стабилизации соответствующих ио-

нов (табл. 3) из определенных нами значений потенциалов ионизации. Из приведенных данных следует, что в то время как вклад метильной группы в энергию стабилизации молекулы практически остается постоян-

Таблица 3
Энергия стабилизации метилпроизводных бензола (в ккал/моль) и их понов относительно бензола, приведенные к одной метильной группе

Соединение	Моле- кула	Ион	Разность энергии стабилиза- ции ионов	Соединение	Моле- нула	Ион	Разность энергии стабилиза- ции ионов
Толуол	2,9	12,7	12,7	Мезитилен	2,9	9,4	6,8
о-Ксилол	2,67	10,6	8,6	Дурол	2,8	9,5	9,8
м-Ксилол	2,88	10,8	8,9	Пентаметилбензол	2,8	8,8	6,1
п-Ксилол	2,8	12,0	11,4	Гексаметилбензол	2,8	8,2	5,1

ным (2,8—2,9 ккал/моль) и не испытывает насыщения, вклад метпльной группы в энергию стабилизации соответствующего пона имеет величину, в 3—4 раза больешую, и заметно уменьшается для более высоких членов ряда. Последнее свидетельствует о меньшем снижении нормального уровния пона при замещении атома водорода метильной группой в более высоких членах ряда и наглядно иллюстрируется в табл. 3, где приведены энергии стабилизации ионов соответствующих членов ряда относительно предыдущих.

Фотоионизация ароматических аминов идругих производных бензола. Ароматические амины имеют очень диффузные спектры поглощения и малую эффективность ионизации вблизи порога появления ионов [9], поэтому их потенциалы ионизации не могли быть определены ни спектроскопическим методом, ни методом электронного удара. Только применение метода фотоионизации позволило нам определить первые потенциалы ионизации ряда ароматических аминов, значения которых приведены в табл. 4.

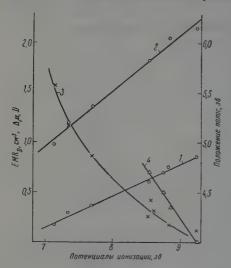
Таблица 4 Некоторые физические константы производных бензола

Соединения	λ ₁ , Å/96	λ ₂ , Å/98	λ ₃ , Å/əε	Δμ	EMR_D	∆ ПИ, эв
Бензол	2550 4,85	2020 6,15	1820	0	0,13	9,25
Толуол	2620 4,75	2050 6,05	1870	0,35	0,16	8,82
о-Ксилол	2610 4,75				0,42	8,56
м-Ксилол	2660 4,65				0,31	8,59
п-Ксилол	2660 4,65				0,74	8,44
Мезитилен	2660 4,65		,		0,55	8,41
Фенол	2770 4,60	2130 5,83		0,7	0,26	8,52
Анилин	2850 4,35	2330 5,35	2000	0,9	0,86	7,69
м-Толуидин					1,13	7,50
Метиланилин	2880 4,30	2380 5,20	2000		1,16	7,35
Диметиланилин	2970 4,17	2500 4,96	2000	1,5	1,58	7,14

Первые потенциалы ионизации в этих соединениях могут быть обусловлены или вырыванием одного из π-электронов бензольного кольца [8] или одного из p-электронов атома азота [10].

Кривые эффективности попизации аминов значительно отличаются от метилироизводных бензола и карбонильных соединений. Основное отличие состоит в том, что вблизи порога понизации эффективность ионизации очень мала и постепенно растет с увеличением энергии падающих фотонов. В области ионизации, примерно на 1-1,5 эв от порога появления нонов, рост ее замедляется и дальше остается почти постоянным. Исходя из такого характера кривых, можно предположить, что ионизации подвержены электроны, участвующие в валентной связи, причем межатомные расстояния данной валентной связи в нейтральной молекуле и соответствующем положительном ионе значительно отличаются. Можно допустить, что при понизации происходит вырывание одного из п-электронов бензольного кольца. Для подтверждения данной точки зрения рассмотрим другие физические характеристики ароматических аминов, которые приведены в табл. 4. Кроме аминов, для сравнения здесь также приведены константы других замещенных бензола. В табл. 4 представлены первая, вторая и третья полосы поглощения этих соединений (λ_1 , λ_2 , λ_3), растворенных в циклогексане, и разности дипольных моментов между соответствующими ароматическими и алифатическими соединениями. Там же приведены значения экзальтации молекулярной рефракции для D линии натрия EMR_D и потенциалы ионизации.

Из рассмотренных данных табл. 4 видно, что с понижением значений потенциалов ионизации происходит смещение первых полос поглощения в красную сторону спектра, увеличение разности дипольных моментов и увеличение экзальтации молекулярной рефракции. Зависимости этих величин от потенциалов понизации представлены на рис. 3. Между потен-



циалами ионизации и положениями первых полос поглощения различных производных бензола имеется почти липейная зависимость, что указывает на тот факт, что ионизация и поглощение обусловлены одними и теми же электронами. Общими электронами для всех приведенных соединений яв-

Рис. 3. Зависимости положения: 1— первой и 2— второй полос поглощения, 3— экзальтации молекулярной рефракции и 4— разностей дипольных моментов ароматических аминов и других производных бензола от потенциалов ионизации

ляются π -электроны бензольного кольца. Дополнительное доказательство вырывания π -электронов бензольного кольца при ионизации можно получить из сравнения потенциалов ионизации аминов. Так, например, потенциал ионизации анилина равен 7,69 \mathfrak{ge} , \mathfrak{m} -толуидина — 7,50 \mathfrak{ge} , в то время как константы диссоциации их как оснований равны 4,0 \cdot 10⁻¹⁰ и 5,5 \cdot 10⁻¹⁰ соответственно. Последнее указывает на то, что в анилине свободная пара электронов оттянута сильнее в бензольное кольцо, чем в \mathfrak{m} -толуидине. Это противоречит значениям потенциалов ионизации, если допустить, что вырывается электрон свободной пары азота.

Значительно большие значения экзальтации молекулярной рефракции и дипольных моментов ароматических аминов по сравнению с алкилпреизводными бензола указывают на большую подвижность электронов свободной пары азота и их значительное сопряжение с бензольным кольцом. При вырывании одного из л-электронов бензольного кольца и образования в нем положительной дырки смещение электронов свободной пары азота может быть настолько большим, что возможна перегруппировка связей в кольце с образованием хинонной структуры:

которая является объяснением появления окраски ионов ароматических аминов в теории цветности [11].

В заключение выражаю глубокую благодарность акад. А. Н. Теренину за постоянное, исключительно внимательное руководство при выполнении данной работы.

Выволы

1. Измерены потенциалы ионизации метилпроизводных бензола и показано, что имеет место регулярная зависимость между их значениями и количеством замещающих метильных групп.

2. Измерены потенциалы ионизации ряда ароматических аминов, установлено, что они обусловлены вырыванием одного из л-электронов бен-

зольного кольца.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 16.I.1960

ЛИТЕРАТУРА

- 1. А. Н. Теренин, Успехифиз. наук, 1, 275, 1931; Н. Sponer, Rev. Mod. Phys., 13, 124, 1941; Е. Inn, Spectrochim. acta, 7, 65, 1955.

 2. W. C. Price, Chem. Rev., 41, 257, 1947.

 3. Ф. И. Вилесов, Приборы и техн. эксперим., № 4, 89, 1958.

 4. К. Watanabe, J. Chem. Phys., 22, 1564, 1954.

 5. W. C. Price, Annual Rept Chem. Soc., 36, 47, 1939; A. D. Walsh, Annual Rept Progr. Chem., 44, 32, 1947; W. C. Price, R. W. Wood, J. Chem. Phys., 3, 339, 1935; V. J. Hommond, W. C. Price, Disc. Faraday Soc., 9, 53, 1950; W. C. Price, A. D. Walsh, Proc. Roy. Soc., A191, 22, 1947.

 6. K. Watanabe, J. Chem. Phys., 26, 542, 1957.

 7. W. C. Price et al., Pap. Confer. Molecular Spectrosc., London, Febr., 1958.

 8. Ф. И. Вилесов, А. Н. Теренин, Докл. АН СССР, 115, 744, 1957.

 9. J. D. Morrison, J. C. Nicholson, J. Chem. Phys., 20, 1021, 1952.

 10. G. N. Lewis, D. Lipkin, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2801, 1942; A. И. Сидорова, А. Н. Теренин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., № 2, 1950; А. И. Сидорова, Докл. АН СССР, 77, 327, 1950; Ж. физ. химин, 28, 525, 1954.

 14. А. Гиллет, Е. Штерн, Электронные спектры поглощения органических соединений, Изд. иностр. лит. М., 1957.

PHOTOIONIZATION OF ORGANIC VAPORS IN THE VACUUM REGION OF THE SPECTRUM

F. I. Wilesow (Leningrad)

Summary

The ionization potentials of the methyl derivatives of benzene and of a number of aromatic amines have been determined. Definite correlations have been found between the first ionization potentials and the structure of the molecules.

К ТЕОРИИ СПАДА ТОКА ПРИ ПОТЕНЦИАЛЕ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА

А. Г. Стромберг и Х. З. Брайнина

Теория спада тока при потенциале нулевого заряда была развита А. Н. Фрумкиным [1]. На примере иона персульфата было показано удовлетворительное согласие этой теории с опытом [1]. Однако при выводе количественного выражения для поляризационной кривой в этой работе, как отмечалось позднее А. Н. Фрумкиным [2], не учитывалась специфическая адсорбируемость анионов и неоднородность электрического поля двойного слоя. Поэтому полученное в этой работе выражение является приближенным и применимым лишь для анионов при отсутствии ясно выраженной специфической адсорбции. В частности, развитая в статье [1] теория не в состоянии объяснить наличие спада тока на поляризационной кривой нейтральных комплексов Pt(NH₃)₂Cl₂ [3].

А. Н. Фрумкиным[2] отмечалось, что частицы, подвергающиеся электровосстановлению, находятся в различных адсорбционных состояниях по обе стороны от потенциала минимума на поляризационной кривой, причем этим различным адсорбционным состояниям соответствуют различные энер-

Эти представления были развиты одним из нас [7] для качественного

объяснения спада тока на полярограммах индия.

Целью данной работы является вывод математических соотношений, позволяющих количественно (или полуколичественно) выразить опытные данные по спаду тока при потенциале нулевого заряда на основе теории необратимых волн в полярографии [4, 5] и с использованием представления о двух адсорбционных состояниях восстанавливающихся на электроде частиц с различной энергией активации. Полученные математические соотношения проверяются на примере полярографической волны индия.

Вывод математических соотношений

Из теории необратимых волн в полярографии [4, 5] следует, что при увеличении энергии активации процесса разряда или при уменьшении тока обмена катодная волна из обратимой становится необратимой. При этом катодный потенциал полуволны смещается в сторону отрицательных потенциалов и волна становится более пологой (см. рис. 1, кривые I и 2).

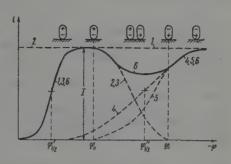
Предположим, что при потенциале нулевого заряда восстанавливающиеся частицы переходят из одного адсорбционного состояния в другое, причем во втором адсорбционном состоянии энергия активации процесса резко увеличивается. Тогда, если потенциал нулевого заряда $\phi_{\rm H}$ находится в области диффузионного тока волны, на полярограмме получится кривая с резким спадом тока при потенциале нулевого заряда или при небольшом отрицательном заряде поверхности электрода в зависимости от того, насколько сильно проявляется в данном случае специфическая адсорбируемость соответствующих анионов. Опыт показывает, что спад тока происходит постепенно (кривая 6 на рис. 1). Отсюда следует, что переход восстанавливающихся ионов из одного адсорбционного состояния в другое происходит постепенно, в некоторой области потенциалов.

Относительно физической природы двух упомянутых выше адсорбционных состояний можно высказывать, очевидно, разные предположения.

По мере углубления наших знаний о механизме спада тока эти представления будут видоизменяться и уточняться.

Предполагаем, что сложные анионы или комплексные ионы обладают определенным дипольным моментом (постоянным или индуцированным в двойном слое). При положительном заряде поверхности ртути эти ионы повернуты (при вхождении ионов в двойной электрический слой) отрицательным концом диполя к поверхности ртути. Из-за наличия специфиче-

Рис. 1. Схематическое изображение возникновения спада тока из отдельных слагающих токов в соответствии с формулой (1). 1-й случай: $\phi_{\rm H} < \phi'_{1/z}$: I^- обратимая волна ионов в первой ориентации (при $\gamma=1$), 2^- зависимость γI от потенциала, 3^- зависимость γI ; от потенциала, 4^- необратимая волна ионов во второй ориентации (при $1-\gamma=1$), 5^- зависимость $(1-\gamma)$ i_2 от потенциала, 6^- зависимость суммарного тока, наблюдаемого на опыте, от потенциала



ских химических сил взаимодействия между отрицательными составляющими комплексного пона (атомы кислорода, серы, галогенов и другие) и новерхностью ртутного (или другого) электрода эта ориентация частиц в двойном слое будет сохраняться при потенциале нулевого заряда и при некотором отрицательном заряде поверхности. Однако по мере увеличения отрицательного заряда поверхности преимущественное значение будет приобретать противоположная ориентация ионов-диполей, обращенных положительным концом диполя (атомом металла) к поверхности ртути. При этом предполагается, как указывалось выше, что вторая орпентация ионов-диполей связана со значительно большей энергией активации.

Перейдем к количественному, математическому выражению упомянутых выше качественных представлений. Сделаем два предположения: вопервых, переход восстанавливающихся ионов из первого адсорбционного состояния во второе (из первой ориентации во вторую) происходит постепенно в интервале потенциалов от $\phi_{\rm H}$ до ϕ_1 ; во-вторых, токи, обусловленные разрядом (или ионизацией) ионов в той и другой ориентации, пропорциональны (при данном потенциале) доле ионов с данной ориентацией. Тогда суммарный ток i в интервале потенциалов от $\phi_{\rm H}$ до ϕ_1 можно выразить формулой

$$i = \gamma i_1 + (1 - \gamma) i_2 \tag{1}$$

 $(i_1$ — кривая $1; i_2$ — кривая 4 на рис. $1; \gamma$ — доля частиц первой ориентации на поверхности электрода).

Если волна I (кривая I на рис. 1) обратима и волна 2 (кривая 4) полностью необратима, то для них можно написать уравнения (при данном потенциале ϕ):

$$\varphi = \varphi'_{1/2} + b \lg \frac{i_1}{I - i_1} \tag{2}$$

И

$$\varphi = \varphi_{i_{/2}}'' + \frac{b}{\alpha} \lg \frac{i_2}{I - i_2}$$
 (3)

или, если решить эти уравнения относительно тока:

$$i_1 = I - \frac{1}{e^{-x} + 1}; \quad x = \frac{1}{b'} (\varphi'_{i/2} - \varphi)$$
 (4)

и

$$i_2 = I - \frac{1}{e^{-y} + 1}; \quad y = \frac{\alpha}{b'} (\varphi''_{1/2} - \varphi),$$
 (5)

где $\phi_{1/2}^{'}$ и $\phi_{1/2}^{''}$ — потенциалы полуволн обеих волн (см. рис. 1); $b^{\prime}=RT/zF;$ исло электронов, участвующих в электродной реакции.

Доля у восстанавливающихся ионов в первом адсорбционном состоянии (в первой ориентации) является функцией потенциала электрода *:

$$\gamma = f(\varphi).$$

При этом функция ү в связи со сказанным выше, должна удовлетворять следующим требованиям. При изменении потенциала от фн до ф1 величина γ должна уменьшаться постепенно от 1 до 0; $\gamma=1$ при $\phi>\phi_{
m B}$

и $\gamma = 0$ при $\phi < \phi_1$.

Теоретическая электрохимия должна дать выражение для величины ү, удовлетворяющее этим требованиям. Мы затрудняемся пока дать строгий георетический вывод выражения для ү и даем полуэмпирический вывод этого выражения. Предположим, что отношение долей понов в обоих адсорбционных состояниях пропорционально экспоненте от потенциала вида

$$\frac{\gamma}{1-\gamma} = Ke^{\phi/B} \tag{6}$$

 $(K \ \text{и} \ B - \text{эмпирические постоянные}).$

Подобного рода зависимость можно ожидать из теоретических соображений, так как относительное количество ионов в том и другом адсорбционном состояниях на поверхности электрода будет связано с потенциальной энергией по закону Больцмана, а потенциальная энергия связана с потенциалом электрода выражением вида $W=W_0+zF\phi$. Очевидно, при некотором потенциале ϕ^* внутри интервала между $\phi_{\rm H}$ п ϕ_1 доли ионов в обоих адсорбционных состояниях равны между собой и равны половине: $\gamma = 1 - \gamma = 1/2$. Отсюда постоянная $K = e^{-\phi^*/B}$ и для γ получаем выражение

$$\gamma = \frac{1}{e^U + 1}; \quad 1 - \gamma = \frac{1}{e^{-U} + 1},$$
(7)

при этом

$$U = \frac{1}{B} (\varphi^* - \varphi); \quad \widehat{\varphi}^* \simeq \frac{1}{2} (\varphi_n + \varphi_1).$$
 (8)

Легко видеть, что формула (7) удовлетворяет указанным выше условиям при надлежащем выборе потенциала ф* (или ф1) и постоянной В. Вид зависимости γi_1 и $(1-\gamma)$ i_2 от потенциала ϕ представлен на рис. 1.

Отметим при этом, что в формуле (7) содержится в неявной форме зависимость доли ү понов в данном адсорбционном состоянии от адсорбционного ф1-потенциала, так как потенциал нулевого заряда фп и потенциал ф1, а следовательно, и потенциал ф* зависят от адсорбционного **ψ**1-потенциала.

Подставляя (4), (5) и (7) в (1), получим выражение, полностью описывающее всю волну вместе со спадом тока:

$$i = I \frac{1}{e^{-U} + 1} \left(\frac{e^{-U}}{e^{-x} + 1} + \frac{1}{e^{-y} + 1} \right),$$
 (9)

где величины x,y и U даются формулами (4), (5) и (8). Действительно, $\gamma \to 1$ и $i=i_1$ при $\phi > \phi_{\rm H}$; уравнение (9) переходит в (4). $\gamma \to 0$ и $i=i_2$ при $\phi < \phi_1$; уравнение (9) переходит в (5).

^{*} В действительности γ является функцией ψ_1 -потенциала, но, если принять, что ψ_1 -потенциал определяется в основном адсорбцией, а последняя зависит от поляризации электрода, можно считать γ функцией потенциала электрода.

Графическое изображение отдельных составляющих токов, входящих

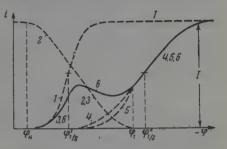
в формулу (1), и суммарного тока представлено на рис. 1, 2.

На рис. 1 изображен случай, когда $\phi_{\rm H} < \phi_{\rm L_2}'$. Пояснения даны в подписи к рисунку. В этом случае после потенциала нулевого заряда получается спад, а затем ток достигает прежнего значения диффузионного тока.

На рис. 2 изображен случай, когда $\phi_{\text{н}} > \phi_{\text{1/2}}$. Как видно из рис. 2, первая волна оказывается срезанной и спад тока сглаживается. Полу-

чается как бы двухступенчатая полярограмма с небольшой первой волной, значительно меньшей обычной диффузионной волны.

Рис. 2. Схематическое изображение полярограммы со спадом тока, 2-й случай: $\phi_{\rm H} > \phi_{4/2}'$. Значения кривых см. в подписи к рис. 1-



Когда волна водорода маскирует вторую волну после спада тока, ток i суммируется из трех слагаемых:

$$[i = \gamma i_1 + (1 - \gamma) i_2 + i_3,$$
 (10)

где i_3 — поляризационная кривая пона водорода. При большом избытке понов водорода в растворе по сравнению с концентрацией восстанавливающегося вещества концентрационной поляризацией можно пренебречь и поляризационную кривую для водорода представить формулой Тафеля:

$$\eta = \varphi_{p}^{\pi} - \varphi = a - 2b \lg i_{3}.$$
(11)

В отличие от первого случая (рис. 2) здесь после спада тока наблюдается увеличение тока.

Если первая волна обратима, то потенциал полуволны $\phi_{1_{/_{2}}}^{'}$ связан со стандартным потенциалом амальгамы ϕ° соотношением

$$\varphi'_{i_{/2}} = \varphi^{\circ} + b \lg \frac{f_{\pi}}{f_{a}} \left(\frac{D_{a}}{D_{\pi}} \right)^{i_{/a}}$$
 (12)

 $(f_{\rm H}$ и $f_{\rm a}$ — коэффициенты активности и $D_{\rm H}$ и $D_{\rm a}$ — коэффициенты диффузии соответственно ионов в растворе и атомов в амальгаме).

Если вторая волна полностью необратима, то ее потенциал полуволны $\phi^{''}_{1/2}$ связан с током обмена соотношением [6]

$$\lg j_0^{\circ} = \frac{\alpha}{b} (\varphi_{1/2}^{"} - \varphi^{\circ}) + \lg (196 K_D \tau^{-1/2})$$
 (13)

где K_D — константа диффузионного тока, τ — период капания; α — коэффициент разряда; b=2,3 b'; b'=RT/zF; j_0° — плотность нормального тока обмена, связанная с током обмена i_0 соотношением

$$i_0 = \overline{S} \, i_0^{\circ} c_n^{\beta} c_n^{\alpha}, \tag{14}$$

где $c_{\rm II}$ и $c_{\rm a}$ — концентрации ионов в растворе и атомов в амальгаме; $\overline{S}=0{,}0051~(m\tau)^{^{2/_{\rm a}}}$ — средняя (во времени) поверхность ртутного капельного электрода $(c M^2)$; m — скорость вытекания ртути из капилляра (M R) (M R)

Условия спада предельного тока на волне данного иона заключаются в следу ощем.

4. Ион должен обладать дипольным характером.

2. Второе адсорбционное состояние (вторая ориентация) после потенциала нулевого заряда должно обладать значительно большей энергией активации разряда (ток обмена должен быть значительно меньшим).

3. В первом адсорбционном состоянии ионы должны обладать не слишком большой специфической адсорбцией отрицательных компонентов и

относительно небольшой энергией активации.

4. Потенциал полуволны должен быть расположен не намного отрицательнее потенциала нулевого заряда.

5. Конечный подъем полярограммы должен быть расположен не слиш-

ком близко к первому потенциалу полуволны.

Поскольку трудно ожидать одновременного осуществления всех этих условий, спады токов на полярограммах наблюдаются сравнительно редко.

Экспериментальная часть

Экспериментальные кривые снимались на полярографической установке с визуальным отсчетом. Сила тока регистрировалась длиннопериодным гальванометром типа M21/2 с чувствительностью $\sim 10^{-9}~a/м.м/м$.

Потенциал ртутной капли измерялся компенсационным методом при помощи высокоомного потенциометра ППТВ-1 с зеркальным гальванометром (относительно на-

сыщенного каломельного электрода).

Опыты проводились в стеклянной аппаратуре без резиновых соединений. Для пред-

отвращения загрязнения испытуемых растворов растворами из электролитических ключей последние имели на конце впай из плотных стеклянных фильтров. Все растворы готовились на бидистилляте. Реактивы дважды перекристаллизовывались и прокаливались. Исходный 0,01 M раствор индия готовился растворением навески спектрально чистого металла в таком количестве перегнанной соляной кислоты, чтобы в растворе осталось $0.01\ M$ свободной HCl. Чтобы не вводить в раствор посторонних поверхностноактивных веществ для подавления полярографических максимумов, выбирался такой режим работы капилляра, при котором максимумы 2-го рода (т. е. тангенциальные движения поверхности ртути, вызванные вытеканием ртути из капилляра) не возникают. Максимумы 1-го рода в рассматриваемом случае не образуются, так как потенциал полуволны индия близок к потенциалу нулевого запяда ртути в соответствующем растворе.

Значения адсорбционных уп-потенциалов определялись как разность потенциалов нулевого заряда ртуги в соответствующем растворе фона, применявшегося для полярографирования индия, и в 1,0 V растворе сульфата натрия. Потенциалы нулевого зајяда определялись из электрокапиллярных кривых, которые снимались при помощи электрометра Гуи.

На рис. 3-6 приведены полученные нами полярограммы индия. Точки соответствуют экспериментальным значениям. Сплошными линиями нанесены поляризационные кривые, полученные расчетным путем. Концентрация индия во всех опытах равна 10-3 М. Природа и концентрация индифферентного электролита и комплексообразователя в растворе, а также рН раствора указаны в подписях к рисункам. На рис. 7 приведены полярограммы индия, полученные в работе [8].

На всех приведенных полярограммах индия в интервале потенциалов, соответствующих отрицательному заряду поверхности электрода, наблюдается спад тока. Дальнейший подъем тока после минимума может быть обусловлен следующими электродными процессами: 1) восстановлением ионов индия (рис. 3, кривая I; рис. 5, кривые 7-8); 2) разрядом ионов

водорода (рис. 1, кривые 2-3; рис. 4, кривые 4-6; рис. 6).

Вычисленные кривые рассчитаны по формулам, выведенным в первой части статьи. Необходимые для расчетов величины $B, \, \phi^*, \, \phi''_{\iota\iota}, \, \alpha$ определялись на основании экспериментальных данных.

Величины $\phi_{1/2}^{\prime\prime}$ и lpha определялись из графика в координатах $\lg i_2/(I-I)$ $-i_2$) и ϕ на участке полярограммы после минимума (сплошная кривая 4на рис. 1) в соответствии с формулой (2).

Постоянные B и ϕ^* определялись из графика в координатах $\lg (1-\gamma)/\gamma$

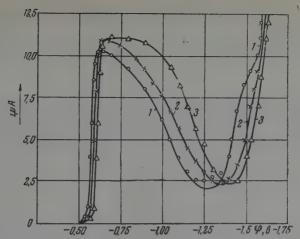
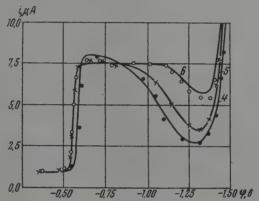
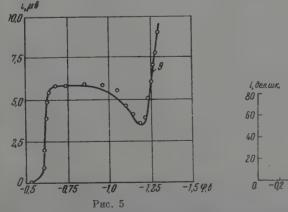


Рис. 3. Полярограммы индия в растворе хлористого калия, pH = 3,0: $I=0.5;\ 2=0.9;\ 3=2.0\ N$ KCl



Рас. 4, Полярограммы индия в растворе 0,9 N NaCl c добавкой перхлората натрия, pH = 0,5: 4 — без добавок, δ —2,0, δ — 3,5 N NaClO₄



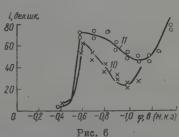


Рис. 5. Полярограммы индия в 0.5 N растворах хлоридов разных металлов, pH = 3.0: 7 — NaCl, 8 — LaCl₃

Рис. 6. Полярограмма индия в 1,0 N растворе роданистого калия, рH = 0,5. Кривая 9

и ф на основании формулы

$$\lg \frac{1 - \gamma}{\gamma} = \frac{1}{2.3 B} (\varphi^* - \varphi), \tag{15}$$

которая легко получается из формул (6), (7), (8). Необходимые для построения графика значения ү вычислялись или по формуле (1), используя опытные значения і и значения іг из графика в координатах $lg [i_2/(I-i_2)]$ и ϕ в случаях, соответствующих рис. 1 (опытные кривые 1, 7, 8, н. рис. 3 и 5); или по формуле (10), используя

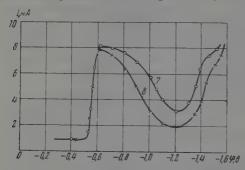


Рис. 7. Полярограммы индия в растворе состава: 6,08·10⁻² М In³⁺ на фоне 190 г/л Na₂SO₄ с добавками 0,1 N галогенидов натрия: 10 — NaCl, 11— NaBr (по опытным данным [8])

опытные значения і и значения із из графика в координатах lg із и ф (опытные кривые 2, 3, 4, 5, 9, 10, 11 на рис. 3, 4, 6, 7), согласно формуле (11). При этом второе слагаемое (1 — γ) i_2 в формуле (10) приближенно не учитывалось, а коэффициент 2b принимался равным 0,12 (считая $\alpha =$ = 0,5 для иона водорода).

Опытные значения величин $\phi_{\rm H}, \ \phi_{\rm cn}, \ I, \ \phi'_{\prime_2}$ и вычисленные по этим опытным данным (как указано выше) значения величин $\psi_{\rm I}, \ B, \ \phi^*, \ \phi''_{\prime_2}, \ \alpha, \ a$ приведены в табл. 1. Порядковые номера в таблице соответствуют номерам кривых на рисунках.

Таблица 1

№ кри- вых	φ _H	ψ1	—фСП	I	$-\phi_{1/2}^{\prime}$	- \phi'_{1/2}	α	В	φ*	a
1 2 3	0,51 0,53 0,55	0,07 0,09 0,11	0,50 0,64 0,85	11,0 11,0 11,0	0,58 0,60 0,62	1,42	0,16	0,12 0,12 0,10	1,03 1,10 1,21	1,44 1,54
4 5 6	0,53 0,55	0,09	0,75 0,90 1,10	7,5 7,5 7,5	0,59 0,56 0,56	_	_	0,10	1,2 1,33	1,35 1,31 1,26
7 8	0,51 0,50	0,07 0,06	0,60	7,5 7,5	0,56	1,31 1,41	0,15 0,15	0,12 0,12	1,06 0,93	-
9 10 11			0,95	5,8	0,61 0,55 0,57	_	_		1,11	1,07

Как видно из рис. 3-7, во всех рассмотренных случаях наблюдается хорошее совпадение вычисленных и опытных поляризационных кривых.

Из табл. 1 видно, что между потенциалом ф* и потенциалом нулевого заряда ϕ_{π} имеется линейная зависимость, которую можно выразить эмпирической формулой

$$\varphi^* = 1.3 + 4.5 \; \varphi_{\text{ff}} \tag{16}$$

или, учитывая, что адсорбционный ψ_1 -потенциал равен $\psi_1 = \phi_{\scriptscriptstyle H} - \phi_{\scriptscriptstyle H}^{\circ}$ $(\phi_{11}^{\circ} - \text{потенциал нулевого заряда ртуги в 1,0 N растворе <math>Na_2SO_4$), по-MIIPVIL

 $\varphi^* = -0.7 + 4.5 \, \psi_1$

Далее из табл. 1 следует, что постоянная B в формуле (15) приблизительно постоянна во всех опытах и равна 0,10-0,12. Из табл. 1 видно также, что потенциал фен начала спада на диффузионной кривой как правило расположен на несколько десятых вольта отрицательнее потенциала нулевого заряда. Это не противоречит развиваемым в данной статье теоретическим соображениям, так как специфическая адсорбция понов в первом адсорбционном состоянии может иметь место и на отрицательно заряженной поверхности ртуги и только постепенно уменьшается с увеличением отрицательного заряда поверхности ртути.

Полагая, что второй подъем тока восстановления индия отвечает волне частиц, находящихся во втором адсорбционном состоянии, и зная из экспериментальных данных, что процесс в этом случае протекает необратимо

 $(\alpha = 0.16)$, мы рассчитали нормальный ток обмена для этих частиц по формуле (13).

Необходимая для расчета величина φ°амп была получена из соотношения (12) (в предположении, что $(D_a/D_n)^{1/2}=1$ и $f_a\simeq 1$) и оказалась равной — 0,576 в.

Как видно из табл. 2, нормальный ток обмена индия увеличивается в ряду La³⁺ < <Na⁺ и K⁺< Na⁺ при использовании в качестве фона хлорилов соответствующих ме-

Таблипа 2

Фон	$\phi_{1/2}^{\prime\prime}$	j_0°
0,5 N NaCl	1,30	2·10 ⁻³
0,5 N KCl	1,42	1·10 ⁻⁴
0,5 N LaCl ₃	1,41	2·10 ⁻⁴

Полученная зависимость подтверждает высказанное предположение о восстановлении при достаточной катодной поляризации частиц, ориентированных положительным концом к поверхности электрода, так как известно, что с увеличением заряда и радиуса индифферентного катиона увеличивается перенапряжение, наблюдающееся при восстановлении катионов [9].

Выводы

1. Получены математические выражения, описывающие полярограммы со спадом тока. Отмечены условия, соблюдение которых необходимо для

получения полярографических кривых со спадом тока.

2. Выведенные математические соотношения проверены на примере полярографических воли индия, полученных нами в растворах разных индифферентных электролитов. Показано, что во всех случаях полярограммы индия со спадом тока могут быть количественно описаны при помощи полученных математических соотношений.

3. Между потенциалом ф и потенциалом нулевого заряда индия в

данном растворе имеется прямолинейная зависимость.

Томский политехнический институт Уральский государственный университет Поступила 16.I.1960

ЛИТЕРАТУРА

- Н. Фрумкин и Г. М. Флорианович, Докл. АН СССР, 80, 907,
- 1951.
 2. А. Н. Фрумкин, Тр. 4-го совещания по электрохимии, 1956 г., Изд-во АН СССР, 1959, 237.
 3. Р. Кivalo, Н. Laitinen, J. Amer. Chem. Soc., 77, 5205, 1955.
 4. А. Г. Стромберг, Ж. физ. химии, 29, 409, 2152, 1955.
 5. П. Делахей. Новые приборы и методы в электрохимии, Изд. иностр. лит., М. 4957.

- М., 1957. 6. А. Г. Стромберг и К. Р. Воронова, Ж. физ. химии, 33, 320, 1959.

Х. З. Брайнина, Докл. АН СССР, 130, 4, 797, 1960.
 П. И. Заботин, С. П. Бухман, Г. З. Кирьяков. Тр. 4-го совещания по электрохимии, 1956 г., Изд-во АН СССР, 1959.
 А. II. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, 1952.

ON THE THEORY OF THE CURRENT DEPRESSION AT THE ZERO CHARGE POTENTIAL

A. G. Stromberg and Kh. Z. Brainina (Tomsk, Stalino)

Summary

Mathematical expressions describing polarograms with current depression have been derived on the basis of irreversible polarographic wave theory and of the assumption that two states of adsorption of the particles undergoing reduction exist, to which there correspond different activation energies of the reduction process. The conditions for obtaining curves with current depression have been indicated. The equations derived have been tested on the example of polarographic waves of indium obtained in solutions of various supporting electrolytes. It has been shown that in all cases polarograms of indium with current depression may be quantitatively described by means of the deduced expressions. A linear relation has been found between the zero charge potential of mercury in a given solution and the o* potential.

К ВОПРОСУ О ВЫСШЕЙ ПЕРЕКИСИ РОДОРОДА И ЗАМОРОЖЕННЫХ РАДИКАЛАХ

V. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСНО-РАДИКАЛЬНЫХ КОНДЕНСАТОВ ТЕРМОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

И. И. Скороходов, Л. И. Некрасов и Н. И. Кобозев

В настоящей статье приводятся результаты исследования процесс разложения перекисно-радикальных конденсатов методом термографии. Опыты проводились с системами, полученными как из диссоциированных в электрическом разряде паров воды, так и при взаимодействии атомарного водорода с жидким 100%-ным озоном при температуре жилкого азота.

Известно, что перекисно-радикальные конденсаты, синтезированные этими методами, имеют весьма различный состав * [1, 2]: концентрация соединения H_2O_4 в первом из них составляет \sim 15 вес.%, в то время как во втором она достигает 60 вес.%. Кроме того, в последнем случае в конденсате не содержится обычная перекись водорода, а конденсат, получаемый из диссоциированных паров воды, содержит ее в значительных количествах (до 40 вес.%).

Экспериментальная часть

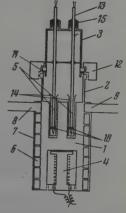
В работе использовался метод, во многом аналогичный методу дифференциально-

гермического экспресс-анализа, разработанного авторами [3].

На рис. 1 показана конструкция термографического блока, изготовленного из красной меди (высота блока 70 мм, диаметр 50 мм). Основное отличие этой конструкции блока от конструкции, предложенной авторами [3], заключается в устройстве вводов термопар. Термопары (никель—нихром, диаметр проводов ∼0,2 мм) были заклю-

заключается в устройстве вводов термопар. Термопары (никель—нихром, диаметр проводов \sim 0,2 мм) были заклюдены в двухкапальные фарфоровые трубочки 13, которые прочно закреплялись в съемной крышке блока 3 и заливались сверху пициином 15. Чтобы предотвратить разброс

Рис. 1. Схема блока для термографических исследований при низких температурах: \hat{I} — корпус блока; \hat{Z} — тонкие стенки камеры для пробирок с образцами; \hat{J} — крышка блока; \hat{J} — алектрический нагреватель; \hat{J} — гнезда для пробирок; \hat{G} — двухзаходная резьба; \hat{I} — наружный медный стакан; \hat{J} — патрубок для ввода жидкого азота; \hat{J} — патрубок для отвода жидкого азота; \hat{J} — тефлоновые диски; \hat{J} — резиновая прокладка; \hat{J} — накидная гайка; \hat{J} — двухканальные фарфоровые трубочки для термопар; \hat{J} — стеклянные пробирки; \hat{J} — залитые пицином вводы термопар



вещества при разложении конденсата, на концах фарфоровых трубочек имелись тефлоновые писки 10.

С корпусом блока 1 съемная крышка соединялась через резиновую прокладку 11, а необходимое для герметизации уплотнение обеспечивалось накидной гайкой 12. В камеру для пробирок 14 (диаметр 7 мм) была впаяна также медная трубка, которая через переход ковар — стекло соединялась с хлоркальциевой трубкой. Такая конст-

^{*} Имеется в виду состав до разложения конденсатов.

рукция блока полностью устраняла попадание влаги из атмосферы в камеру для пробирок с образцами.

Охлаждение блока производилось жидким азотом, который под давлением подавался через патрубок 8 из большого сосуда Дьюара, проходил по двухзаходной резьбе 6 на наружной поверхности корпуса блока и выходил через патрубок 9. Нагрев блока осуществлялся при помощи электрического нагревателя 4 мощностью 100 em,

В связи с тем, что конденсаты при нагревании необратимо разлагаются, в работе исследовались только кривые нагревания. Запись простой и дифференциальной кривых производилась на фоторегистрирующем пирометре Курнакова ФПК-55. Термопары были отградуированы по трем точкам (жидкий азот; сухой лед — ацетон; лед—вода). Точность градуировки + 1°. В качестве эталона была взята окись магнии [4].

Получение исходных веществ осуществлялось на установке и по методике, описанным ранее [2, 5]. Наполнение пробирки образцом также производилось по способу,

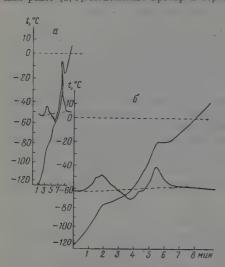


Рис. 2. Термограммы, полученные при награвании перекисно радикального конденсата, синтезпрованного из диссоципрованных паров воды

изложенному в одной из этих работ [5]. После отбора нужного количества продукта (50—100 мг) пробирка переносилась в охлажденный до —196° термографический блок. Блок плотно закрывался крышкой 3 (при этом термопары входили в пробирки и включался нагреватель, который обеспечивал постоянную скорость нагрева 15°/мин. Автоматическая запись включалась после того как блок нагревался до —160 — —150° и продолжалась около 10 мин.

По окончании опыта образец анализировался на содержание пережиси водорода. Вещество, остающееся в приемной ловушке, также анализировалось на перекись водорода. Практическое совпадение концентраций H_2O_2 в обоих случаях показывает, что применявшаяся методика переноса вещества вполне оправдана. Так, например, в одном из опытов концентрация H_2O_2 в ловушке оказалась равной 52.8 вес. %, а концентрации H_2O_2 в образцах была равна 50.2 в 52.6 вес. % *.

Полученные результаты. Нарис. 2 представлены типичные термограммы, полученные при нагревании конденсата, синтезированного из дис-

социированных паров воды. Термограмма a соответствует скорости записи 3.6 мм/мин, термограмма 6-14.6 мм/мин.

Из термограмм видно, что процесс разложения перекисно-радикального конденсата сопровождается двумя экзотермическими и одним эндотермическим эффектами. Первый экзотермический процесс начинается при —108° и заканчивается при —75°. Вслед за ним при —70° начинается эндотермический процесс, который прекращается при —61°. Далее, при —55° вновь проявляется экзотермический эффект, сопровождающийся большим выделением тепла, о чем свидетельствует иногда наблюдающийся перегрев образцов, как это следует из кривых нагревания. Все процессы, сопровождающие разложение конденсата, практически прекращались к —92°

Интересно сравнить термографические данные с кинетическими данными по разложению конденсата, изложенными в предыдущей статье [6]. Такое сопоставление показывает, что первый экзотермический эффект приходится на ту область температур, в которой имеет место первое газовыделение (включающее и малозаметную стадию разложения при —110——100°). Эндотермический процесс приходится на область плавления кон-

^{*} Все химические анализы проводились Е. И. Макаровой, за что авторы выражают ей свою признательность.

денсата и не связан с выделением кислорода. Наконец, второй экзотермический эффект совпадает с процессом разложения перекисно-радикального

конденсата в жидкой фазе (т. е. со вторым газовыделением).

На рис. З приведены термограммы, полученные при нагревании перекисно-радикального конденсата, образующегося при взаимодействии атомарного водорода с жидким озоном. Обе термограммы записаны при скорости вращения барабана 14,6 мм/мин, но для разных масс образцов (в опыте а масса образца примерно в 2,5 раза больше, чем в опыте б).

Эти термограммы имеют несколько иной вид, чем изображенные на рис. 2. Они показывают, что в данном случае процесс разложения конденсата сопровождается тремя экзотермическими и двумя слабо выраженны-

ми эндотермическими эффектами.

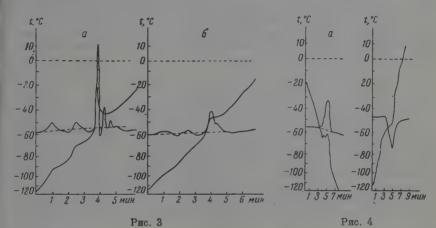


Рис. 3. Термограммы, полученные при нагревании перекисно-радикального конденсата, синтезированного из жидкого озона и атомарного водорода

Рис. 4. Термограммы, полученные при охлаждении и нагревании растворов перекиси водорода, остающейся после разложения перекисно-радикальных конденсатов

Первый экзотермический эффект начинается при —108° и заканчивается при —98 — —94°. Второй экзотермический эффект наблюдается в интервале —83 — —70°. Оба эффекта проявляются в той области темнератур, где на термограммах рис. 2 имеется лишь один большой экзотермический эффект. Однако следует отметить, что на большинстве термограмм для перекисно-радикального конденсата, синтезированного из диссоциированных паров воды, этот экзотермический эффект имеет отчетливо выраженное раздвоение. По-видимому, и здесь имеются два отдельных экзотермических эффекта, но они либо накладываются друг на друга, либо сливаются за счет другого экзотермического эффекта.

Наконец, третий экзотермический эффект (—55 — —40°) соответствует разложению конденсата в жидкой фазе. Этот экзотермический эффект совпадает по своим температурным границам со вторым экзотермическим

эффектом, имеющимся на термограммах рис. 2.

Второй эндотермический эффект проявляется при температурах —70 — —65° и связан с полным плавлением конденсата. Природа первого эндотермического эффекта (примерно около —90°) остается пока неясной. Повидимому, он связан с каким-то фазовым переходом в перекисно-радикальном конденсате до его плавления.

На рис. 4 показаны термограммы, полученные при охлаждении *а* и нагревании *б* раствора перекиси водорода (50 вес.%), остающейся после разложения перекисно-радикальных конденсатов. В этом случае наблюдается лишь процесс затвердевания (соответственно плавления) и отсут-

ствует та сложная картина, которая имеется при первичном нагревании конденсатов.

Для количественного определения тепловых аффектов из термограмм был использован метод, предложенный Л. Г. Бергом и В. Я. Аносовым [7], которые установили, что между тепловым аффектом и площадью, образованной отклонением дифференциальной записи, существует пропорциональная зависимость. После некоторых математических преобразований эти авторы приходят к окончательной формуле для определения теплового аффекта из термограмм:

$$Q_x = k \left(S_x^{\gamma} / S_0 \right) Q_0, \tag{1}$$

где Q_{∞} — количество тепла, выделенное или поглощенное образцом; Q_0 — количество тепла, выделенное или поглощенное стандартным веществом при известном процессе (эта величина берется из справочника), S_{∞} и S_0 — соответствующие — опади, образованные отклонением дифференциальной записи; k — коэффициент, зависящий от разности температур. при которых происходят оба эффекта, от самих температур и т. д.

Для определения Q_x к изучаемому веществу обычно примешивают нереагирующее с ним вещество, теплота превращения которого известна, проводят обычный термографический опыт и находят S_x и S_0 . В работе [4] предложено использовать эталон в ка-

честве стандартного вещества.

В связи с некоторыми особенностями в методике проведения наших термографических опытов мы не могли для определения S_x и S_0 воспользоваться ни одним из предложенных методов. Поэтому величину площади S_x и S_0 мы находили из двух различных термографических опытов, причем в качестве стандартного вещества бралась вода. Это, конечно, увеличивало опибку в определении величины Q_x . Однако так как конструкция термографического олока позволяла обеспечивать от опыта к опыту удоелетворительное постоянство скорости нагрева, теплопроводности окружающей среды, положения спаев термопар, изоляции пробирок с образдом и эталоном и т. д., можно было надеяться получить воспроизводимые результаты, правильно отражающие значение величин тепловых эффектов разложения перекисно-радикального конденсата.

Энзотерми	Экзотермический эффект в обла-			есний эффе	ект в обла-	Экзотермический эффект в обла-		
	сти — 110 — —75°			1 — 70 — — 6	60°	сти — 55 — — 22°		
А Н _{опыт} , кал	тО ₂ , расч,	Δ H mO _{2*} πκαλ/ΜοΛυ O ₂	Д Нопыт, кал	mH2O2, OHMI'' 8	Δ H , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	Δ H _{OHM} T, καα	mO ₂ , pacy	AH, mo, swan/morb O ₂
-2,8	0,046	$ \begin{vmatrix} -61,0\\ -81,0\\ -79,0\\ -65,0 \end{vmatrix} $	3,2	0,042	76,0	-4,1	0,138	-30,0
-2,6	0,032		1,4	0,029	48,0	-3,1	0,096	-32,0
-3,7	0,047		1,5	0,042	36,0	-5,3	0,139	-38,0
-2,6	0,040		3,2	0,036	89,0	-4,3	0,119	-36,0
Сред	інее:	-72,0	Среді	nee:	62,0	Сред	нее:	-34,0

В таблице представлены исходные экспериментальные данные и вычисленные на их основе тепловые эффекты в $\kappa\kappa an/monb$ O_2 — для экзотермических эффектов и в $\kappa an/e$ H_2O_2 — для эндотермического эффекта в случае конденсата, получаемого из диссоциированных паров воды. При определении количества кислорода, выделяющегося при первом и втором экзотермических эффектах, нами были использованы уже известные данные по составу перекисно-радикального конденсата и кинетике его разложения [6, 8]. Теплота плавления льда принималась равной 79,7 $\kappa an/e$. Величина коэффициента k в формуле (1) вычислялась из уравнения

$$k = 1 + 0,0025 (t_{\text{craHg}} - t_{\text{obp}}),$$
 (2)

где $t_{\rm станд}$ и $t_{\rm ofp}$ — соответственно температуры в $^\circ$ С проярления теплового аффекта для стандартного вещества и для образда. Вид уравнения

(2) был найден из серии опытов по определению теплоты плавления кон-

центрированных растворов перекиси водорода.

Из таблицы видно, что величина первого экзотермического эффекта равна 72 $\kappa \kappa a n/moль$ О 2, второго — 34 $\kappa \kappa a n/moль$ О 2, а величина эндотермическо-

го эффекта составляет 62 кал/г Н 2О 2.

Сравнение этих данчых с данными, полученными калориметрическим методом [5, 8], показывает, что они достаточно удовлетворительно совпадают между собой. Поэтому термографический метод с успехом может быть использован для количественного определения тепловых эффектов разложения не только разбираемых здесь конденсатов, но и сходных с жим объектов.

Расчет по термограммам тепловых эффектов, сопровождающих разложение перекисно-радикального конденсата, полученного бомбардировкой жидкого озона атомарным водородом, полностью произведен быть не может из-за отсутствия данных по кинетике его разложения. Приближенная оценка теплового эффекта для реакции в жидкой фазе приводит к величине 36 ккал/моль О2, которая, как видно, близка к величине, определенной для разложения конденсата, синтезированного из диссоциированных паров воды.

Обсуждение результатов

Таким образом, полученные результаты говорят о том, что в состав перекисно-радикальных конденсатов, независимо от способа их нолучения, входят одни и те же соединения, разлагающиеся при повышении температуры. За это непосредственно говорит как общее сходство термограмм, так и совпадение значений тепловых эффектов для разложения в жидкой фазе (34,0 и 36,0 ккал/моль O_2).

Раньше [8] отмечалось, что анализ термохимических данных указывает на то, что разлагающееся соединение представляет собой высшую перекись воторола H_2O_4 . Данные, полученные в настоящей работе, вновь

подтверждают это.

Отмеченное выше различие в термограммах конденсатов, синтезированных из диссопиированных паров воды и при взаимодействии атомарного водорода с жидким озоном, по-видимому, связано с следующим обстоятельством.

В свое время высказывалось предположение о неупорядоченности структуры конденсата, полученного по первому способу, и кристаллизации его при температуре —110 — —70° [9, 10]. Расчет теплоты кристаллизации показал, что она близка к теплоте кристаллизации перекиси водорода [8]. На этом основании было сделано предположение, что за кристаллизацию конденсата из диссоциированных паров воды ответственна перекись водорода. Следовательно, при нагревании этого конденсата в интервале температур —110 — —75°, кроме тепловых эффектов химического характера, проявляется тепловой эффект кристаллизации аморфной части конденсата, что и приводит к слиянию их в один общий наблюдаемый на опыте эффект.

Напротив, конценсат, получаемый при взаимодействии атомарного водорода с жидким озоном, до разложения не содержит перекиси водорода и в силу условий синтеза (он осуществляется в жидкой фазе с одновременным вымораживанием продуктов реакции) представляет собой кристаллическое вещество. Поэтому в данном случае процесса кристаллизации конденсата не происходит и тепловые эффекты химического характера

полностью разделяются.

Выводы

1. Проведен термогра фический анализ перекисно-радикальных систем, получаемых как из диссоциированных паров воды, так и при взаимодействии атомарного водорода с жидким озоном.

2. Установлено, что разложение перекисно-радикальных конденсатов, независимо от метода их получения, сопровождается значительными тепловыми эффектами в одних и тех же температурных интервалах.

Разложение при температуре выше —55° сопровождается практически одинаковыми тепловыми эффектами (34-36 ккал/моль О2) и, следовательно, связано с разложением одного и того же соединения — высшей пере-

киси водорода НоО4.

3. Найденные из термограмм значения тепловых эффектов разложения конденсата, образующегося из диссоциированных паров воды, находятся в удовлетворительном согласии с данными, полученными калориметрическим методом. Это показывает, что термографический метод может быть с успехом использован для определения тепловых эффектов при исследованиях замороженных систем, содержащих радикалы и метастабильные соединения.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 19.I.1960

ЛИТЕРАТУРА

- f. Н. И. Кобозев, Л. И. Некрасов, Е. И. Еремин, Ж. физ. химии, 30, 2580, 1956.
- 2. Н. И. Кобозев, И. И. Скороходов, Л. И. Некрасов, Е. И. Ма-

- 2. Н. И. Кобозев, И. И. Скороходов, Л. И. Некрасов, Е. И. Макарова, Ж. физ. химин, 31, 1843, 1957.

 3. Г. В. Равич, Г. Г. Цуринов, В. А. Вольнова, Заводск. лаборатория, 19, 802, 1953.

 4. Г. Г. Цуринов, Пирометр Н. С. Курнакова, Изд-во АН СССР, М., 1953.

 5. Л. А. Резницкий, К. Г. Хомяков, Л. И. Некрасов, И. И. Скороходов, Ж. физ. химии, 32, 87, 1957.

 6. И. И. Скороходов, Л. И. Некрасов, Н. И. Кобозев, Е. И. Макарова, Ж. физ. химии, 35, 905, 1961.

 7. Л. Г. Берг, В. Я. Аносов, Ж. общ. химии, 12, 32, 1942.

 8. И. И. Скороходов, Л. И. Некрасов, Л. А. Резницкий, К. Г. Хомяков, Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 33, 2090, 1959.

 9. Е. О hara, J. Chem. Soc. Japan., 61, 569, 657, 1940.

 10. R. A. Jones, C. A. Winkler, Canad. J. Chem., 29, 1010, 1951.

ON THE HIGHER HYDROGEN PEROXIDE AND FROZEN RADICALS

IV. THERMOGRAPHIC STUDY OF THE DECOMPOSITION OF PEROXIDE - RADICAL CONDENSATES

I. I. Skorokhodov, L. I. Nekrasov, N. I. Kobozev (Moscow)

Summary

A thermographic analysis has been made of peroxideradical systems obtained both by dissociation of water vapor and by interaction of atomic hydrogen with liquid ozone. Decomposition of the condensates has been found to be accompanied by considerable heat effects in definite temperature regions, independent of the method of preparing the condensates. Decomposition at temperatures above - 55° is associated with practically identical temperature effects (34-36 kcal/moleO2) and is therefore connected with the decomposition of the same compound, viz., the higher hydrogen peroxide H₂O₄. The thermograms for the heat effects of decomposition of the condensate obtained from dissociated water vapors are in satisfactory agreement with calorimetric data. This shows that the thermographic method may be employed for determinations of heat effects in studies of frozen systems with radicals and metastable compounds.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ И КВАРЦА. НА ИХ АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

V. СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ МОЛИФИКАЦИЙ КРЕМНЕЗЕМА

М. М. Егоров, В. Ф. Киселев и К. Г. Красильников

Концентрация гидроксильных групп на поверхности определяется числом свободных углов тетраэдров $\mathrm{SiO_4}$, не связанных с объемной структурой. Экспериментальные определения степени гидратации поверхности при определенных условиях позволяют судить об упаковке кремнийкислородных тетраэдров на поверхности. По вопросу связи степени гидратации поверхности с ее структурой в литературе, и часто даже в работах одних и тех же авторов, имеются противоречивые мнения.

Например, в работе [1] указывается, что «максимальная плотность расположения гидроксилов на поверхности кремнезема должна несколько зависеть от плотности упаковки кремнийкислородных тетраэдров», в работе же [2] высказывается противоположная точка зрения, согласно которой «различие в упаковке кремнийкислородных тетраэдров в аморфных частицах скелета силикагеля и кристаллах кварца существенно не сказывается на адсорбционных свойствах» и, в частности, по отношению к адсорбции паров воды, которая определяется, как известно, гидроксильным покровом

поверхности.

Исходя из рассмотрения идеальных сечений кварда, авторы [3] рассчитали степень гидратации его поверхности. Эти расчеты были уточнены [4, 5] путем учета наибопес вероятных плоскостей раскола и их доли в общей поверхности порошка и привели к величинам степени гидратации от 8,2 до 12,8 μ моль/м² ОН. Авторы [6,7], проведя аналогичные расчеты для β -кристобаллита и β -тридимита, получили соответствующее значение от 13 до 7,65 μ моль/м² ОН. Объемные и поверхностные свойства кристаллических тел, распределение потенциальной энергии внутри кристалла и на его поверхности, как показывает Вейль [8], в значительной мере определяются дефектами решетки (дефекты Френкеля, Шотки, дислокации, включения посторонних атомов). Чем больше дефектов, тем более неравновесным является кристалл. Дефекты структуры кристал-ла могут возникнуть в процессе сго образования и дальнейшей термической и механической обработки. Образование новой поверхности при раскалывании кристалла может рассматриваться как возникновение системы дефектов в первоначальной структуре кристалла. Возможные в этом случае процессы компенсации ненасыщенных связей могут привести при соответствующих условиях к перестройке поверхностных слоев в направлении уменьшения свободной энергии поверхности, т. е. к деструкции первоначальной решетки кристалла. Наличие деструкции решетки на поверхности твердого тела следует из теоретического рассмотрения условий экранировки поверхностных катионов, проведенного в работах Вейля [8, 9]. Бейльби [10] еще в 1921 г. установил наличие аморфизации поверхности металла при его полировке. Рентгенографические и электронографические исследования [11—14] образцов кварца позволяли не только установить наличие аморфного слоя на кварце, но и оценить его толщину, а также толщину переходной зоны между аморфным слоем и кристаллическим ядром. Авторы [15, 16] определили количественно процент деструктированного кварца, не способного к α $\stackrel{>}{\sim}$ β-переходу при 575°, методом дифференциального термического анализа. К таким же выводам приводят многочисленные псследования по растворимости кварца, указывающие на повышенную растворимость аморфизованного слоя: обзор этих работ дан [6, 17, 18]. В последнее время наличие аморфиого слоя на кварце было подтверждено исследованиями инфракрасных спектров [19]. Сопоставление данных [15, 16] по содержанию аморфной фазы, полученных разными методами для порошков кварца, свидетельствует об их удовлетворительном согласии между собой. Исходя из указанных соображений и экспериментальных данных, нельзя рассматривать поверхность кристалла как ненарушенную структуру. Наличие аморфизованного слоя на поверхности может значительно исказить результаты кристаллографических расчетов [4-7], основанных на рассмотрении сечений идеального кристалла.

Свойства аморфных тел, обладающих неравновесной структурой, зависят от способа получения образцов, их термической и химической «пстории» [8]. В случае силикагелей, как показывают результаты наших исследований [20], степень гидратации поверхности и соответственно ее удельные адсорбционные свойства (при совершенно идентичных условиях обработки) различны для образцов с различной дисперсностью. Указанные различия связаны с рядом факторов, определяемых условиями образования силикагеля, как, например, реакция среды, время и температура созревания и т. д. На поверхностные свойства высокодисперсного кварцевого стекла, по-видимому, могут влиять не только процессы отжига п охлаждения стекла, но и условия его последующего дробления, приводящие к изменению структуры поверхности образца.

В литературе имеется еще очень мало экспериментальных данных по степени гидратации поверхности кварца и кварцевого стекла. Такие измерения, проведенные в работах [4, 21], показали значительное расхождение в величинах степени гидратации, а также соответственно и адсорбционных свойств поверхности различных образцов. Это объяснялось либо влиянием глинистых примесей (образец содержал 0,06% Al₂O₃) [4], либо наличием субмикроскопических трещин в отдельных образцах кристал-

лического кварца [21].

Однако эти объяснения не являются убедительными, поскольку непосредственно не вытекают из экспериментальных данных, полученных этими авторами. Таким образом, причины значительных расхождений величин степени гидратации и удельной адсорбции, приведенные в литературе для разных образцов кварца, еще твердо не установлены. Представляло интерес исследовать степень гидратации поверхности различных кристаллических модификаций кремнезема и кварцевого стекла в зависимости от их дисперсности и условий диспергирования образцов.

Экспериментальная часть

В качестве исходного образда α-кварца был взят горный хрусталь. Образец высокотемпературной модификации SiO₂ получался длительным прокаливанием кварца (4 суток) в присутствии минерализатора — силиката натрия, взятого в количестве 0,5%. После прокаливания образец тщательно отмывался НСІ для удаления щелочи и снова прокаливанся для уничтожения возможных следов силикателя, который мог образоваться из силиката натрия при обработке НСІ. В качестве образца аморфного кремнезема было взято прозрачное кварцевое стекло. Все исходные образцы подвергались дроблению на вибромельнице в течение различного времени. Помол образцов производался как в сухом состоянии, так и в водной среде. Наиболее грубодисперсный образец Кв-6 получался дроблением кристаллов кварца в ступке в присутствии воды. Для очистки полученных порошков от примеси железа водные суспензии, полученные после обработки порошков, пропускались несколько раз через понообменную колонку [22] до потери реакции на железо. Измерения адсорбции паров воды и азота производились объемным методом. Количество структурной воды в образцах определялось по объему паров воды, выделившейся при прокаливании образца от данной температуры до 1000°. При этом вводилась поправка на объем невымерзающего газа, появляющегося после прокаливания образца в вакууме при высоких температурной адсорбции азота. Условия помола и адсорбционные характеристики всех образцов приведены в таблице.

Обсуждение результатов

Ранее [23, 24, 25] было показано, что помол кристаллического кварца в сухом состоянии и в присутствии воды приводит к образцам с резко различной адсорбционной способностью. В работе [23] отмечалось, что в процессе сухого помола кварца величина его удельной поверхности, определенная по низкотемпературной адсорбции азота, с увеличением времени помола перестает расти и даже может уменьшаться. Это явление объяснялось агрегацией частиц кварца, при которой промежутки между частицами оказываются доступными для молекул воды, но не доступными для молекул азота. Таким образом, если относить количество структурной воды, а так-

же экспериментальные величины адсорбции и теплот адсорбции воды на агрегированных порошках к их поверхности, вычисленной из низкотемпературной адсорбции азота, то полученные удельные величины окажутся завышенными. Как видно из таблицы, степень гидратации поверхности порошков, полученных путем сухого помола исходного кварца, имеет аномально высокие значения, нампого превышающие величины, полученные из кристаллографических данных [4, 5] или измеренные для силикагелей [20]. Интересно отметить, что явление агрегации присуще не только кварцу, но и кварцевому стеклу и даже силикагелю [25]. При помоле в избытке воды явление агрегации не наблюдается. Однако если полученный таким образом порошок высушить и подвергнуть дальнейшему помолу в сухом состоянии, его поверхность уменьшается в результате агрегации частиц, как следует из данных, приведенных в таблице (образцы Кв-4 и Кв-4А).

Диспереность и гидратация поверхности исследованных образцов кремнезема

Образец	Удельная поверхность. м*/e	Размер частиц, ми	TYI (u	жание о оной вод моль/ма обработн) (Ы	Степень аморфиза- цаи, %	Толщина аморфного слоя, А	Условия помола и дополни- тельная обработка
					Квар	ц		
Кв-1 Кв-2 Кв-3 Кв-4 Кв-4А	8,3 35,8 50,8 53,0 35,4	43	14,7 19,7 6,5 7,6	5,8 6,7	11,0 15,7 5,3 5,4 14,8	50 45	45 39 	сухой помол с добавкой 1% воды с избытком воды то же дополнительный помол сухого порошка Кв-4 с избытком воды
Кв-6	2,4	960	11,5	12,4	8,2	10	190	то же
				Квај	оцевое	стекло		
Kc-1	41,1	66	10,1	8,2	l — ,	1 —	1 —) »
		Высо	котемпе	ратурн	ая мо	дифика	ция кр	ремнезема
ТК	6,4	410	6,1	5,0				с избытком воды, прока- ливание при 900° и гид- ратация в жидкой воде в течение 7 суток
Силикагель								
К-2—900° г	178	1	3,5	2,8	1	-	I —	

В настоящее время еще трудно дать исчерпывающее объяснение наблюдавшемуся в [23, 25] и в настоящей работе явлению агрегации. Весьма вероятно, что последняя происходит за счет образующихся на поверхности раскола кварца свободных радикалов. В работе [8] рассматриваются два типа центров на поверхности раскола:

)—Si+1—((II

Процессы понижения поверхностной энергии приводят к взаимной компенсации этих центров путем перестройки поверхностного слоя и поворо-

та большей части неполных тетраодров $\mathrm{SiO^{+1}_3}$ и $\mathrm{SiO^{-1}_4^*}$ с образованием поверхности типа

Указанный способ сопряжения SiO₄ противоречит основным кристаллохимическим принципам строения кремнезема и силикатов. Поэтому такие «перенапряженные» участки поверхности реакционно способны и могут переходить в устойчивое состояние, например при взаимодействии с водой или спиртами. Согласно [5], компенсация свободных радикалов может происходить по схеме:

Поскольку в этом случае предполагается стабилизация разрушенных тетраэдров SiO_4 за счет образования двойной связи Si=O, т. е. одновременное нарушение двух принципов построения структуры силикатов, эта схема менее вероятна, чем структура (III). Во всяком случае, в настоящее время нет никаких экспериментальных данных, свидетельствующих об образовании двойной связи Si=O на поверхности кремнезема.

При взаимодействии радикалов типа (I) и (II), принадлежащих соседним частицам, может происходить восстановление части нарушенных связей и сращивание частиц по месту их контакта. Такие процессы происходят, по-видимому, при дроблении сухого кварца с образованием сравнительно плотной агрегированной структуры. В случае помола кварца воде большая часть возникающих при этом свободных радикалов насыщается за счет их взаимодействия с водой с образованием силаноловой поверхности.

Поскольку в большинстве работ по исследованию адсорбционных свойств поверхности кварца отсутствуют данные об условиях помола, можно допустить, что одна из причин наблюдавшегося в этих работах расхождения удельных адсорбционных характеристик поверхности — эффект агрегации частиц **. В дальнейшем, с целью исключения эффекта агрегации частиц, будем рассматривать лишь данные, полученные для образдов, помол которых проводился в избытке воды.

Многочисленные литературные данные, а также изложенные выше соображения приводят к выводу, что поверхность дисперсного кристаллического кварца аморфизована ***. Согласно [16], в процессе дробления плотность кварца убывает, но остается все же выше, чем для кварцевого стекла. Соответствующий расчет для кварца, дробленного в течение 17 час., дает величину плотности аморфного слоя $\rho = 2,551 \ e/cm^3$ [16].

^{*} На относительную легкость перестройки тетраэдров SiO₄ в объемной структуре кремнезема указывают полиморфные превращения, протекающие при сравнительно

низких температурах β ⊋ γ-тридимит, а ⊋ β-кристобалит (117—270°).

** В связи с этим интересно отметить, что, наблюдая рост степени гидратации поверхности и удельной адсорбции паров воды по мере увеличения степени дисперсности порошков кварца, автор [21] относил это за счет ультрапористости большинства исследованных им образдов. Однако в свете изложенных выше соображений можно полагать, что в действительности автор [21] имел дело с агрегированными порошками, стецень агрегации частиц в которых была различна.

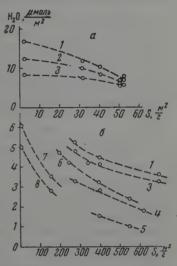
^{***} Исследуя поверхность тридимита, автор [26] делает вывод об отсутствии на цем аморфного слоя, основываясь на сравнении удельных поверхностей, определенных по адсорбции Кг и из электронномикроскопических данных.

Рентгенографические данные не обнаружили в поверхностном слое кварца каких-либо других кристаллических модификаций SiO₂ [16]. Аморфное кварцевое стекло, согласно данным [16], напротив, увеличивает свою плотность в процессе помола. Интересно отметить, что к такому же направлению изменений плотности приводит облучение кварца и кварцевого стекла нейтронами [8].

Содержание аморфной фазы в изученных нами образцах кварца оценивалось по данным дифференциального термического анализа. Количество аморфизованного кварца, а также рассчитанные отсюда толщины аморфного слоя приведены в таблице. В работе [25] было показано, что содержание аморфной фазы в образце возрастает с увеличением времени по-

мола значительно быстрее, чем величина удельной поверхности. Следовательно, толщина слоя растет с увеличением времени помола. Длительный помол кварца в ступке привел к образцу Кв-6 с малой удельной поверхностью и с наибольшей толщиной аморфного слоя. По-видимому, в данном случае механическая работа в основном была затрачена не на раскол кристаллов, а на их деформацию [25].

Рис. 1. Степень гидратации поверхности образцов кремнезема различной дисперсности: а—молотый кварц в кварцевое стекло, б—силикатели, аэросил и высокотемпературный кристаллический образец ТК. Образцы были обработаны в одинаковых условиях при: 1—20°, 2—200°, 3—300°, 4—500°, 5—700°. Регидратированные после прокаливания 700 и 900° с последующей обработкой при: 6—300°, 7—20° и 8—200°



Как показывают данные таблицы, степень гидратации образцов кварца и кварцевого стекла различна. Образцы с меньшей дисперсностью обладают более высокой степенью гидратации и, наоборот, т. е. в данном случае наблюдается та же зависимость, что и обнаруженная нами ранее для силикагелей [20]. Степень гидратации в первую очередь определяется не строением объемной фазы образца, а структурой его поверхностного слоя. Как видно, для одного и того же образца кварца она убывает с увеличением его дисперсности. Вряд ли это может быть связано с толщиной аморфного слоя, который соответствует десяткам поперечников тетраэдров SiO₄. Образцы кристаллического кварца Кв-5 и аморфного кварцевого стекла КС-1, обладающие близкими величинами удельной поверхности, имеют и близкие величины степени гидратации. По-видимому, упаковка тетраэдров SiO₄ на поверхности очень малых частиц кремнезема зависит не от строения кристаллического или аморфного ядра частицы, а прежде всего определяется ее размерами. Последнее вполне согласуется с точкой зрения Вейля [8, 9] о росте удельной поверхностной энергии частиц с ростом их дисперсности.

Поскольку условия термической обработки образцов в предыдущих работах были идентичны, представляло интерес сопоставить величины степени гидратации для всех исследованных образцов кремнезема. Как видно из рис. 1, величины степени гидратации уменьшаются с ростом величины удельной поверхности. Несмотря на резкое различие в происхождении образцов (кварц, кварцевое стекло, силикагель), несомненно существует связь между упаковкой тетраэдров SiO₄ на поверхности и дисперсностью образцов. Было бы преждевременным рассматривать представленную на

рис. 1 тенденцию к уменьшению степени гидратации с увеличением дисперсности как прямую функциональную зависимость между этими величинами. Как указывалось выше, свойства поверхности существенно зависят от истории образца. В ряде случаев, благодаря невозможности учета различных факторов, определяющих «историю» образца, могут быть отступления от указанной зависимости. Так, например, соответствующие величины степени гидратации для сильно дегидратированных при высоких температурах кремнеземов (образец ТК), сстественно, не укладываются в указанную зависимость для низкотемпературных образцов. Их регидратации после выдерживания в воде, в соответствии с обнаруженным ранее явлением необратимости процессов регидратации [20]

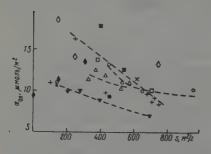


Рис. 2. Литературные данные по содержанию структурной воды для различных образдов кремнезема, собравные в работе [1] и пересчитанные авторами на концентрацию поверхностных ОН групп. Обозначения те же, что и в [1]

не приводит к полному восстановлению силанольных групп на поверхности. Исходя из этих соображений, мы сравнивали степень гидратации высокотемпературного образца ТК с соответствующей величиной для регидратированного силикагеля К-2-900 г [20], обработанного при тех же условиях, что и образец ТК, при этом, как следует из рис. 1 и таблицы, наблюдалась та же зависимость.

Если обратиться к литературным данным по измерениям степени гидратации поверхности различных образцов кремнезема, то можно видеть, что они выполнены различными методами и при различных условиях предварительной обработки образцов. Например, при разных температурах $(100^{\circ} [27]$ и $240^{\circ} [28]$), или при одинаковых температурах, но различной продолжительности обработки (от 1 час. [27] до 72 час. [28]) и т. д. Поэтому такие данные нельзя сравнивать между собой, как это делают авторы [1], ставя тем самым под сомнение сделанный нами ранее [20] вывод об уменьшении степени гидратации поверхности с ростом удельной поверхности силикагелей. Однако если сопоставить литературные данные по группам, включающим в себя образцы с близкими условиями обработки, то внутри этих групп (рис. 2) также наблюдается тенденция к уменьшению степени гидратации поверхности при переходе к более высокодисперсным образцам. Выпадение отдельных измерений из общей закономерности в некоторых случаях может объясняться различной предысторией образцов, в частности, использованием образцов, прошедших высокотемпературную обработку, а затем регидратированных и технических образцов неизвестного происхождения.

Согласно [1, 7], рост дисперсности кремнезема «должен быть связан не с уменьшением, а с ростом гидратации» [1], поскольку предельно дисперсным состоянием кремпекислоты является ее мономер Si (ОН)₄. Однако хорошо известно, что ортокремневая кислота может существовать измеримое время лишь в сравнительно разбавленных растворах. Даже весьма «осторожное» [1] ее обезвоживание приводит к дегидратации в результате процессов конденсации и образования полимерного тела — силикагеля, а не твердого мономера, что без сомнения хорошо известно одному из авторов [1], наблюдавшему эти процессы непосредственно [29]. Экстра-

поляция же зависимости, связанной с величиной удельной поверхности до молекулярно—дисперсного, состояния, является сама по себе незаконной операцией, поскольку понятие о поверхности рездела в этом предельном случае вообще исчезает. Авторы [7] считают, что по мере увеличения дисперсности кремнезема расположенные на ребрах и углах частиц тетраэдры SiO₄ могут иметь два и даже три свободных угла:

С ростом дисперсности увеличивающийся вклад этих гидроксильных групп в общую гидратацию поверхности приведет к росту последней. Однако такие чисто геометрические соображения экспериментально не подтверждаются ни самими авторами, ни результатами, полученными в нашей работе, а также литературными данными, приведенными на рис. 2. По-видимому, при дроблении кремнезема происходят поворот и перестройка этих наиболее слабо связанных с объемом тетраэдров (V — VI), что, очевидио, приводит к «сглаживанию» острых углов и уменьшению степе-

ни гидратации поверхности.

При термической дегидратации поверхности в первую очередь, по-видимому, будут поворачиваться тетраэдры, связанные с объемом одной связью, затем двумя и, наконец, тремя связями. Таким образом, на поверхности дегидратированного при высоких температурах кремнезема будут преобладать в основном одиночные силанольные группы. С другой стороны, в процессе регидратации в первую очередь будут размыкаться перенапряженные участки типа III, что также приведет к появлению одиночных силанольных групп. Согласно экспериментальным данным и расчетам авторов [7], степень гидратации поверхности, соответствующая полному покрытию поверхности одиночными гидроксильными группами составляет — 7,6 μ моль/м² ОН. Для высокотемпературных регидратированных образцов степень гидратации поверхности действительно близка к полученной в [7], что подтверждает указанные соображения о резком различии в степени гидратации дегидратированных образцов ТК и К-2-900 г по сравнению с соответствующими образцами, полученными и обработанными при низких температурах, на поверхности которых могут содержаться двойные и даже тройные (V и VI) группы ОН.

Выводы

1. При получении высокодисперсных порошков кремнезема путем помола плотных кристаллических и аморфных его модификаций в сухом состоянии происходит агрегация тонких частиц порошка. Образующиеся агрегаты обладают ультрапористой структурой. В случае помола в водной среде агрегации частиц не наблюдается.

2. Значительные расхождения адсорбционных характеристик поверхпости кварца по литературным данным могут объясняться эффектом аг-

регации.

3. Поверхность порошков кремнезема, полученных дроблением плотных его разновидностей, характеризуется значительной перестройкой структурных элементов — тетраэдров $\mathrm{SiO_4}$. Наличие аморфизованного слоя на поверхности кварца было установлено методом дифференциального термического анализа.

4. Поверхностные свойства кристаллических и аморфных модификаций кремнезема определяются строением поверхностного слоя, а не различи-

ем в их объемной структуре.

5. На большом экспериментальном материале по степени гидратацип

поверхности различных образцов кремнезема, полученном при сравнимых условиях, показано, что степень гидратации поверхности падает с увеличением дисперсности образца.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 19.I.1960

- 1. Л. Д. Белякова, О. М. Джигит, А. В. Киселев, Г. Г. Муттик, К. Д. Щербакова, Ж. физ. химии, 33, 2624, 4959.
 2. А. В. Киселев, Г. Г. Муттик, Коллоидн. ж., 19, 570, 1957.
 3. Н. Seifert, R. Buhl, K. E. Seifert, Kolloid.-Z., 141, 146, 1955.
 4. W. Stöber, Kolloid.-Z., 145, 17, 1956.
 5. С. П. Жданов, А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 31, 2213, 1957.
 6. R. K. Iller, The colloid chemistry of silica a. silicates, N. Y., 1955.
 7. J. H. De Boer, J. M. Vleeskens, Proc. Koninkl. Akad. Nederl. Wettenschan 61, 2, 1958.

- schap., 61, 2, 1958.

 8. W. A. Weyl, E. C. Marboe, Format. of amorphous solids and characterisa-
- tion of their structures by energy profiles, Münich, 1959. 9. W. A. Weyl, Structure and properties of solid surfaces, Chicago, 1953, 147.

10. G. T. Beylby, Aggregation and flow in solids, N. Y., 1921

- 11. R. M. Bozorth, F. E. Haworth, Phys. Rev., 45, 821, 1934. 12. E. J. Armstrong, Bell. System. Tech. J., 25, 136, 1946. 13. L. Alexander, H. P. Klug, E. Kummer, J. Appl. Phys., 19, 772, 1948.
- 14. G. Nagelschmidt, R. L. Gordon, O. G. Griffin, Nature, 169,

14. G. Nagelschmidt, R. L. Gordon, O. G. Griffin, Nature, 169, 639, 1952.
15. D. W. Klelland, W. M. Cumming, P. D. Ritchie, J. Appl. Chem., 2, 31, 42, 1952; 3, 182, 1953.
16. P. B. Dempster, P. D. Ritchie, Nature, 169, 539, 1952.
17. P. F. Holt, D. T. King, J. Chem. Soc., 1955, 773.
18. Г. С. Ходаков, Э. Р. Илуцис, Докл. АИСССР, 123, 725, 1958.
19. М. Сідпіttі, А. Uva, Ricerca Scient, 28, 1915, 1958.
20. М. М. Егоров, К. Г. Красильников, В. Ф. Киселев, Ж. физ. химин, 32, 2448, 1958.
21. С. И. Жианов. Локл. АНССР, 120, 103, 1958.

- химин, 32, 2440, 1950.
 21. С. П. Жданов, Докл. АН ССР, 120 103, 1958.
 22. К. В. Чмутов, О. Г. Ларионов, Коллондн. ж., 19, 396, 1957.
 23. Г. С. Ходаков, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, 127, 1070, 1959.
 24. М. М. Егоров, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, Ж. физ. химии, 33, 2141, 1959.
 25. В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, Г. С. Ходаков, Докл. АН СССР, 120, 123, 1960.
- АН СССР, т. 130, 1273, 1960.

- K. Wheatley, J. Appl. Chem., 9, 159, 1959.
 H. W. Kohlschütter, G. Kämpf, Z. anorgan. und allgem. Chem., 292, 298, 1957.
 S. Brunauer, D. L. Kantro, C. H. Weise, Canad. J. Chem., 34, 1978.

29. А. В. Киселев, Коллоидн. ж., 2, 17, 1936.

EFFECT OF THE NATURE OF SILICA GEL AND QUARTZ SURFACES ON THE ADSORPTION PROPERTIES.

IV. ADSORPTION OF WATER VAPOR ON CRYSTALLINE AND AMORPHOUS MODIFICATIONS OF SILICA

M. M. Egorov, V. F. Kiselev, K. G. Krasil'nikov (Moscow)

Summary

The effect of particle aggregation in the grinding of quartz on its absorption properties has been investigated. Owing to aggregation of quartz powder its adsorptive behavior does not change in the same way for water vapor and nitrogen. Part of the aggregated powder surface is inaccessible to nitrogen, but is accessible to water vapor. The specific adsorptive capacity per unit surface area is not the same for different silica specimens, being determined not by the bulk structure but by the dispersity of the specimen. A critical discussion has been presented of the possibility of the existence of a general «absolute» water vapor adsorption isotherm for various silica specimens.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СВЯЗЕЙ ТОЛУОЛА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СО СВОБОДНЫМИ МЕТИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

И. В. Березин, Н. Ф. Казанская и К. Мартинек

Широкие возможности для определения относительных констант скоростей отрыва различных атомов водорода органического соединения каким-либо реагентом представляет метод пометки отдельных связей исследуемого соединения тритием. Этот прпем, использованный в ряде работ [1, 2], позволяет определить относительную реакционную способность углерод-водородных связей, принадлежащих как одному, так и различным соединениям.

В излагаемой работе были определены относительные константы скоростей реакций отрыва атомов трития различных связей молекулы толуола свободными метильными радикалами. Реакция осуществлялась следующим образом: в среде меченного тритием в о, м или п-положение толуола проводился распад перекиси ацетила. Образующиеся метильные радикалы отрывали атомы водорода толуола с образованием метапа и взаимодействовали с ядром, давая продукты присоединения [3, 4].

Так как при пометке тритием замещается на изотоп лишь ничтожная часть атомов, то, как было показано ранее [2], радиоактивность образующегося метана выражается уравнением

$$I_{\rm M} = k_{\rm i}^{\rm T} I_{\rm T} / k_{\rm \sigma}^{\rm H}$$
, откуда $k_{\rm i}^{\rm T} / k_{\rm \sigma}^{\rm H} = \frac{I_{\rm M}}{I_{\rm T}}$ (1)

где $I_{\rm M}$ и $I_{\rm T}$ — удельные радиоактивности метана и толуола, $k_{\rm i}^{\rm T}$ — константа скорости отрыва атома трития, $k_{\sigma}^{\rm H}$ — суммарная константа скорости отрыва атомов водорода в молекуле толуола. Так как $k_{\sigma}^{\rm H}$ не зависит от характера пометки молекулы тритием, то для различных случаев пометок получим

$$\left(\frac{I_{\rm M}}{I_{\rm T}}\right)_{o}:\left(\frac{I_{\rm M}}{I_{\rm T}}\right)_{\rm M}:\left(\frac{I_{\rm M}}{I_{\rm T}}\right)_{\rm R}:\left(\frac{I_{\rm M}}{I_{\rm T}}\right)_{\rm CH_{\bullet}}=k_{\rm o}^{\rm T}:k_{\rm o}^{\rm T}:k_{\rm n}^{\rm T}:k_{\rm CH_{\rm o}}^{\rm T}$$

значки о, м, n и CH₃ обозначают пометку в о-, м-, n-положения и метильную группу соответственно. Величина удельной радиоактивности выражалась нами в импульсах в минуту на 1 мм давления вещества в объеме

счетчика ($\sim 100 \ cm^3$).

Уравнение (1) справедливо в предположении, что свободный метильный радикал реагирует только с СН-связями толуола, и скоростью побочных реакций можно пренебречь. Было обнаружено, что наша система этому условию не удовлетворяет: удельная радиоактивность образующегося метана линейно возрастает с увеличением глубины распада перекиси ацетила η . На рис. 1 показана зависимость отношения $I_{\mathbf{m}}/I_{\mathbf{T}}$ от глубины распада перекиси. Результаты этих опытов указывают, что, в противоположность всем изученным ранее случаям [1, 2, 5], свободные метильные радикалы по мере протекания распада вступают в побочные реакции, механиям которых будет рассмотрен ниже. Учитывая это, для нахождения относительных величин констант скоростей реакций отрыва

атомов трития по уравнениям (1) и (2) мы использовали значения удельной радиоактивности метана, полученные путем экстраполяции прямых рис. 1 к нулевой глубине распада. Нулевые значения активности метана не зависят от начальной копцентрации перекиси, что указывает на возможность использования этой величины для расчетов по уравнениям (1) и (2).

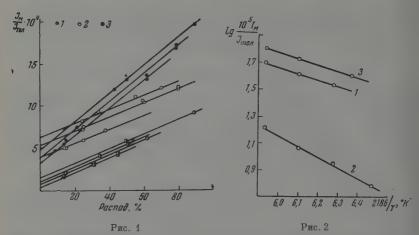


Рис. 1. Изменение относительной радиоактивности I_{m}/I_{T} метана с глубиной распада перекиси ацетила: 1 — распад перекиси в м-Т-толуоле, 2 — распад перекиси в n-Т-толуоле; 3 — распад перекиси в σ -Т-толуоле

Рис. 2. Полулогарифмическая зависимость пулевой относительной радиоактивности метана от температуры для $o \longrightarrow (1)$; $m \longrightarrow (2)$; $n \longrightarrow (3)$ -Т-толуолов

В табл. 1 представлены значения нулевых активностей метана, тангенсы угла наклона прямых рис. 1 (tg ф) и относительные величины констант скоростей, причем константа отрыва атома трития в *п*-положении принята за 1. Значения для пометки толуола в метильную группы взяты из работы [6]. Как видно из данных табл. 1, СТ-связь метильной группы отличается исключительно высокой реакционной способностью по срав-

Таблица 1

Помет- ка	Темпера- тура °С	I ₀ . имп/мин-	I ₀ ·104	tg φ·10 ⁵ (%)-1	$k_{ m i}^{ m T}/k_n^{ m T}$	$ \begin{array}{c c} \Delta E = \\ = E_{i}^{T} - E_{CH_{s}}^{H} \\ \vdots & \kappa \alpha \Lambda \end{array} $	$A_{\mathrm{i}}^{\mathrm{T}}/A_{\mathrm{CH_{9}}}^{\mathrm{H}}$
o-T.	75 85 95	$\begin{array}{c c} 3,8\pm0,1\\ 4,55\pm0,1\\ 5,5\pm0,08 \end{array}$	3,39 4,06 4,91	$\begin{array}{c c} 1,61\pm0,03 \\ 1,64\pm0,04 \\ 1,65\pm0,01 \end{array}$	0,78 0,76 0,77	4750±100	1±0,15
м-Т	65 75 85 95	18,5±1 27,0 34,8 49,9	0,61 0,89 1,15 1,64	0.80 ± 0.01 0.83 0.84 0.83	0,17 0,20 0,22 0,26	7900±250	2 3 <u>+</u> 8
n-T	70 85 95	$155\pm 3 \ 210\pm 2 \ 250\pm 7$	3,94 5,33 6,35	$\begin{array}{c} 0.81 \pm 0.02 \\ 0.84 \pm 0.01 \\ 0.84 \pm 0.01 \end{array}$	1 1 1	4800±100	1,4±0,12
СН3-Т	65 75 85 95		696 763 833 908	0,0 0,0 0,0 0,0	197 174 156 143	2200±100	1,8

нению с СТ-связями ядра. Константы скорости отрыва атома трития свободными метильными радикалами в о- и n-положениях примерно

одинаковы и в 3-5 раз выше, чем в м-положении.

В реакции с метильными радикалами за счет атомов водорода метильной группы из-за их высокой реакционной способности образуется основная часть метана (более 99%). Следовательно, в уравнении (1) $k_{\sigma}^{\rm H}$ можно рассматривать как константу скорости реакции свободного метильного радикала с С—H-связями метильной группы толуола ($k_{\sigma}^{\rm H}=3k_{\rm CH}^{\rm H}$, Ha рис. 2 приведены полулогарифмические анаморфозы выра-

жения $(I_{\scriptscriptstyle M}/I_{\scriptscriptstyle T})_i=(A_i^{\scriptscriptstyle T}/A_\sigma^{\scriptscriptstyle H})\,e^{-\frac{E_i^{\scriptscriptstyle T}-E_\sigma^{\scriptscriptstyle H}}{RT}}$, а в табл. 1 — значения отношений предэкспонентов и разности энергий активации. Как видно, значения ΔE для С—Т-связей o- и n-положений практически равны, что говорит об их одинаковой прочности. Предэкспоненциальный член несколько меньше в случае o-связи, что, по-видимому, является следствием экранирующего эффекта метильной группы.

Энергия активации в случае пометки м-положения примерно на 3,1 ккал больше, чем для о- и n-связей. Однако уменьшение величины константы скорости отрыва атома Т в м-положении за счет увеличения энергии активации компенсируется сильным возрастанием увеличины предэкспонента. Совместное действие этих факторов приводит лишь к 3—5-кратному уменьшению константы скорости для м-положения по срав-

нению с о- и п-положениями.

При взаимодействии свободных метильных радикалов с молекулой толуола наряду с реакциями отрыва атомов водорода идут реакции присоединения радикалов к ядру. При этом образуются свободные радикалы циклогексадиенового типа [3, 4]. Рекомбинация этих радикалов дает продукты, у которых атомы трития частично находятся в аллильном положении и обладают поэтому высокой реакционной способностью. Как указывалось, вследствие этого наблюдается линейный рост активности метана с глубиной распада перекиси. Происходящие реакции можно представить следующей схемой:

$$(CH3COO)2 \xrightarrow{k_0} 2CH3 \cdot + 2CO2,$$
 (1)

$$CH_3 \cdot + CH_3C_6H_5 \xrightarrow{k_\sigma^H} CH_4 + C_6H_5CH_2,$$
 (2)

$$CH_3 \cdot + CH_3C_6H_5 \xrightarrow{k_{\pi}} \left(C_6H_5 \stackrel{CH_3}{\smile}\right) \cdot ,$$
 (3)

$$\left(C_{6}H_{5} \stackrel{CH_{3}}{\swarrow}\right) \cdot + R \cdot \rightarrow \left(C_{6}H_{5} \stackrel{CH_{3}}{\swarrow}\right) - R = B$$
(4)

Такие же реакции протекают с молекулами тритированного толуола:

$$CH_3 \cdot + C_6H_4TCH_3 \xrightarrow{k_\pi^T} \left(C_6H_4T \stackrel{CH_3}{\longleftarrow}\right).$$
 (5)

$$\left(C_{6}H_{4}T \stackrel{CH_{3}}{\swarrow}\right) \cdot + R \cdot \rightarrow \left(C_{6}H_{4}T \stackrel{CH_{3}}{\swarrow}\right) - R = B_{T}$$
 (6)

В реакции (5) в отличие от реакции (3), мы рассматриваем только те элементарные акты, которые приводят к возникновению в образующемся радикале реакционноспособных аллильных атомов трития. Поэтому k_{π}^{T} отлична от k_{π} . хотя по порядку величины они близки. По мере накопления

веществ В часть метана, как нетритированного, так и тритированного, будет получаться за счет реакций этого вещества с метильными радикалами.

Скорость образования метана выражается уравнением

$$d [CH_4] / dt = k_{\sigma}^{H} [CH_3 \cdot] [Ton] + k_{B}^{H} [CH_3] [B]$$
 (7)

Максимальная концентрация В в толуоле по данным [3] не превышает 0,1 [Пер]₀. Так как [Пер] = $5\cdot 10^{-2}M$, то даже при $k_{\rm B}^{\rm H}\approx 30\cdot k_{\rm d}^{\rm H}$ можно пренебречь вторым членом правой части [7]:

$$d \left[\text{CH}_4 \right] / dt = k_{\sigma}^{\text{H}} \left[\text{CH}_3 \cdot \right] \left[\text{To}_{\Pi} \right]$$
 (8)

В случае тритированного метана

$$d [CH_3T] / dt = k^T [CH_3 \cdot] [Ton-T] + k_{B_{\pi}}^T [CH_3 \cdot] [B_{\pi}]$$
 (9)

В образовании вещества B_{τ} контролирующей стадией является процесс (5), поэтому,

$$[B_T] = k_\pi^T \int_0^t [\text{Тол-Т}] [\text{CH}_3 \cdot] dt$$
 (10)

В стационарных условиях

$$[CH_3 \cdot] = k_0 [\Pi e p]_0 e^{-k_0 t} / (k_\sigma^H + k_\pi) [To\pi]$$
 (11)

Подставляя (11) в (10) и интегрируя с учетом, что [Тол], так же, как [Тол-Т] = const, получаем

$$B_{\pi} = k_{\pi}^{\mathrm{T}} [\Pi e p]_{0} [To \pi - T] (1 - e^{-k_{0}t}) / (k_{\sigma}^{\mathrm{H}} - k_{\pi}) [To \pi]$$
 (12)

Подставляя (11) и (12) в (8) и (9) и интегрируя от 0 до t, имеем

$$[CH_4] = \frac{k_{\sigma}^{H} [\Pi e p]_0}{k_{\pi}^{H} + k_{\pi}} (1 - e^{-k_0 t}), \tag{13}$$

$$[CH_{3}T] = \frac{k^{T} [\Pi e p]_{0} [Ton-T] (1 - e^{-k_{0}t})}{[Ton] \cdot [k_{\sigma}^{H} + k_{\pi}]} + \frac{1}{2} \frac{k_{B_{T}}^{T} k_{\pi}^{T} [\Pi e p]_{0}^{2} [Ton-T]}{[Ton]^{2} (k_{\sigma}^{H} + k_{\pi})^{2}} (1 - e^{-k_{0}t})^{2}$$
(14)

Поделив (14) на (13), перейдя к радиоактивности и заменив $k_{\sigma}^{\Pi}=3k_{\mathrm{CH,}}^{\mathrm{H}}$, получим:

$$\frac{I_{\rm M}}{I_{\rm T}} = \frac{k^{\rm T}}{3k_{\rm OH_3}^{\rm H}} + \frac{k_{\rm B_T}^{\rm T} \cdot k_{\pi}^{\rm T} \, [{\rm Hep}]_0 \, (1 - e^{-k_0 t})}{2 \, (3k_{\rm CH_3}^{\rm H}) \, (3k_{\rm CH_3}^{\rm H} + k_{\pi}) \, [{\rm Ton}]}$$
(15)

Но $(1-e^{-k_b t})=\eta$ $(\eta-rлубина$ распада перекиси, выражаемая в долях единицы или в процентах). Таким образом, рассмотренная схема реакций приводит к уравнению, в точности соответствующему наблюдаемым на опыте (линейный рост активности с глубиной распада перекиси). При $\eta\to 0$

$$\frac{I_{\rm M}}{I_{\rm T}} \rightarrow \frac{k^{\rm T}}{3k_{\rm CH}^{\rm H}}$$

Второй член выражения 15 определяет величину угла наклона прямых рис. 1. Зная величину tg φ для o-, м- и n-положений, можно оценить от-

ношения констант отрыва атомов водорода от соединения В и метильной группы. По данным Шварца [7], $k_{\pi}=0.19~k_{\sigma}^{\rm H}$. Отсюда следует, что для м- и n-толуолов $k_{\rm B_T}^{\rm T}\approx 9k_{\rm CH_3}^{\rm H}$. В интервале 55—85° для толуола $k^{\rm H}/k^{\rm T}=$ = 12—16 [6]. Для несопряженных СН-связей $k^{\rm H}/k^{\rm T}=20$ —40 [6] в том же интервале температур. Приняв для связей продукта в $k^{\rm H}/k^{\rm T}\approx 10$, получим $k_{\rm B}^{\rm H}/k_{\rm CH_3}^{\rm H}\approx 100$. Исключительно высокая реакционная способность связей продукта В обусловлена не только сопряжением с диеновой системой π -связей, но и тем, что эти связи третичные.

Так как температурный ход tg ф отсутствует во всех случаях, то в силу малости k_{π} имеем $E_{\rm Br}^{\rm T}+E_{\pi}^{\rm T}\approx 2E_{\rm CH}^{\rm H}$. В толуоле для реакции CH₃ с CHсвязями метильной группы $E_{\mathrm{CH}_s}^{\mathrm{T}} - E_{\mathrm{CH}_s}^{\mathrm{H}} = 2,2$ ккал. Так как в B_{T} реакционноспособный атом трития также находится в аллильном положении, то можно допустить, что $E_{\mathrm{BT}}^{\mathrm{T}}-E_{\mathrm{CH}_{2}}^{\mathrm{H}}\approx 2$ ккал. Тогда $E_{\pi}^{\mathrm{T}}\approx E_{\mathrm{CH}_{3}}^{\mathrm{H}}=2$ ккал. На основании данных по реакции СН3 с толуолом в газовой фазе [8] можно считать, что $E_{\mathrm{CH}}^{\mathrm{H}} \approx 8$ ккал, откуда $E_{\pi}^{\mathrm{T}} \approx 6$ ккал. Таким образом, взаимодействие метильного радикала с системой сопряженных л-связей толуола происходит с заметной энергией активации. Относительная величина $\operatorname{tg} \varphi$ определяется главным образом значением k_{π}^{T} , так как выражение [Пер] $_0/k_\sigma^{\rm H}$ ($k_\sigma^{\rm H}+k_\pi$) [Тол] (см. [11]) одинаково для всех случаев пометки и $k_{\rm B_m}^{\rm T}$ также должна быть одинаковой потому, что в продукте В реакционная способность СН-связей определяется в основном их положением относительно сопряженных л-связей, а не метильной группы. Величина k_{π}^{T} косвенным образом зависит от энергии сопряжения свободного электрона в радикале, образующемся при присоединении СН3 к ядру толуола.

При взаимодействии СН3 с ядром толуола могут реализоваться сле-

дующие шесть возможностей:

Вероятности их образования определяются в основном величиной энергии сопряжения свободного электрона с остальными связями. По

энергии сопряжения свободного электрона с формуле В. И. Веденеева [9] были найдены энергии диссоциации СН-связей по месту свободной валентности (см. табл. 2). Как видно, наименьшей энергией диссоциации, п, следовательно, наибольшей энергией сопряжения свободного радикала обладает структура (1). В табл. 2 приведены значения разностей энергий диссоциации связей в остальных структурах и в структуре (1) (ΔQ). Величины разностей тепловых эффектов реакций присоединения метильного радикала по отношению к

	Таб	блиц	a 2
Структу ра	Q,	ΔQ,	ΔE_{π}^{T}
радинала	ккал	ĸĸaл	
(I)	70,3	0,0	0,0
(II)	73,7	3,4	0,85
(III)	72,7	2,4	0,6
(IV)	74,1	3,8	0,95
(V)	73,7	3,4	0,85
(VI)	72,7	2,4	0,6

реакции образования структуры (I) равны также ΔQ . Считая, что для этих реакций справедливо соотношение $\Delta E = \alpha \Delta Q$ [10] с коэффициентом $\alpha = 0.25$, получим разности энергии активации $\Delta E_{\pi}^{\rm T}$ образования различных структур и струкутры (I), приведенные в табл. 2.

В качестве примера рассмотрим атом трития, находящийся в о-положении. Его превращение в аллильно связанный будет происходить через образование структур (I), (II), (III) и (VI) с соответствующими константами скорости $(k_\pi^T)_i (i=(\mathrm{I});\ (\mathrm{II})$ и т. д.). Полагая стерические множители $(k_\pi^T)_i$ одинаковыми, находим, что скорость образования продукта В будет пропорциональна фактору

$$v_0 = \frac{\sum (k_\pi^T)_i}{(k_\pi^T)_1} = \frac{1}{2} \left(1 + 2e^{-600/RT} + e^{-850/RT} \right)$$

Коэффициент $^{1}\!/_{2}$ учитывает, что из двух положений помечено только одно.

В табл. 3 приведены средние значения факторов v и tg ϕ для нашего интервала температур, а также относительные значения этих величин, причем для n-T-толуола они при-

			Та	блица 3
Помет- ка три- тием	to	tg $\phi \cdot 10^{5}$	v_i/v_n	tg φ _i /tg φ _Π
0 - M - n -	1,07 0,64 0,56	1,63 0,82 0,83	1,91 1,14	1,99 0,99 1

няты за единицу. Видно, что действительно $v_i/v_n \cong \operatorname{tg} \varphi_i/\operatorname{tg} \varphi_n.$

Приведенный анализ показывает, что характер ориентации в молекуле толуола для реакций СНз с отрывом атомов водорода и присоединением к ядру разный. В

первом случае механизм ориентации в основном определяется специфической передачей сопряжения через фенильное ядро как единое целое. Во втором случае фенильное ядро не играет заметной роли в ориентации, которая определяется в основном энергетическими соотношениями различных гексадиеновых структур.

Правильность этого взгляда может быть подтверждена результатами

по метилированию толуола перекисью ацетила [11].

В заключение необходимо подчеркнуть, что рассмотренный выше подход к решению вопроса об ориентирующем влиянии заместителя является в значительной степени односторонним. По-видимому, не учтен еще один не менее важный эффект сопряжения свободного электрона с заместителем через двойную связь. Есть основания полагать, что этот эффект играет еще большую роль при замещении ароматическими радикалами, например фенильными.

Экспериментальная часть

Использованные в настоящей работе меченные тритием толуолы были синтезированы из соответствующих бромидов путем разложения их маг-

нийпроизводных тритиевой водой.

В качестве исходного вещества для синтеза *о*-бромтолуола был использован *о*-толуидин, для синтеза *м*- и *п*-бромтолуолов *п*-толуидин. Оба толуидина очищались перекристаллизацией их ацетопроизводных из воды (*o*-) и из 50%-ного водного этилового спирта (*n*-) до получения постоянных точек плавления (перекристаллизация производилась 4—6 раз). Ацетотолуидин плавился при 140,5° (лит. данные 140° [12]), *п*-ацеттолуидин плавился при 146,5° (лит. данные 146° [13]). Чистые толуидины были вновь выделены путем разложения ацетопроизводных щелочью [14] и разогнаны в вакууме. *о*- и *п*-бромтолуолы были получены из соответствующих толуидинов по реакции Зандмейера [15]. *м*-бромтолуол был получен из *п*-ацетотолуидина [15]. Все бромтолуолы были разогнаны в вакууме на колонке эффективностью — 40 теор. тарелок.

Содержание изомерных бромидов определяли по спектрам поглощения в области 700—830 см⁻¹, где каждый из изомеров обладает интенсивной полосой поглощения. Были определены коэффициенты погашения этих полос на спектрометре ИКС-11 при ширине щели 0,5 мм. На рис. 3 приведен спектр смеси трех изомеров бромтолуола в циклогенсане (каждого вес ~ 2%). В табл. 4 приведено содержание основного

и примесных бромидов.

Следует полагать, что состав бромидов соответствует распределению трития в полученных из них толуолах. На результаты опытов с о- и n-Т-толуолом наличие атомов трития в других положениях не может оказать заметного влияния. Для м-Т-толуола, в котором С—Т-связь ме-

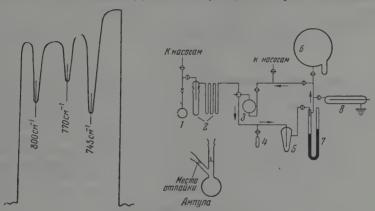


Рис. 3

PMc. 4

Рис. 3. ИК-спектр раствора смеси, o-, m- и n-бромтолуолов в циклогексане (каждого ~ 2 вес %)

Рис. 4. Схема установки для определения радиоактивности метана: 1—ампула, 2,5—ловушки для вымораживания паров толуола, 4—палец для хранения толуола, 6—колба для хранения бутана, 7—манометр, 8-счетчик внутреннего наполнения

нее реакционноспособна, чем в других изомерах, поправка на их содержание составляет около 3 единиц для предэкспонента и 70 кал для энергии активации.

Поскольку эти величины значительно меньше ошибки эксперимента, то поправка в случае м-Т-толуола

нами также не вводилась.

Таблица 4

Перекись адетила была получена из ВаО₂ и уксусного ангидрида [16]. Концентрация ее определялась йодометрически [17].

Последовательность операций была такой же, как описано в работе [18]. Единственное отличие заключалось в том, что метан дважды промывали парами нерадиоактивного толуола. Для этого метан и толуол

Бромид	Содержание изомер- ных бромидов, %					
	0-	M-	n-			
о-Бромтолуол м-Бромтолуол n-Бромтолуол	95,5 1,3 2,8	2,6 96,3 2	1,9 2,4 95,2			

перемешивали при помощи насоса Тепплера по пути, указанному на рис. 4 стрелками, затем ловушку 5 погружали в жидкий азот и продолжали циркуляцию до тех пор, пока давление в системе не переставало уменьшаться.

Выводы

- 1. Определены относительные константы скоростей, разности энергий активации и отношения предэкспонентов реакций отрыва атомов трития и водорода различных связей молекулы толуола свободными метильными радикалами.
 - 2. Возрастание активности метана, образующегося при взаимодействии

СН 3 с толуолом, меченным тритием в ядро, с глубиной реакции связано с присоединением СН₃ к л-связям и образованием продуктов, содержащих подвижные атомы трития.

3. Рассмотрен вопрос о закономерностях присоединения свободных

метильных радикалов к ароматическому ядру толуола.

4. Проведен синтез толуолов, меченных тритием в о-, м- и п-положения.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 21.1.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Антоновский, И. В. Березин, Научн. доклады Высшей школы, Химия, № 4, 731, 1958.

2. В. Л. Антоновский, И. В. Березин, Докл. АН СССР, 127, 124, 1959.

- 3. M. Levy, M. Steinberg, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 76, 5978,

4. S. H. Wilen, E. L. Eliel, J. Amer. Chem. Soc., 80, 3309, 1958.

- 5. В. Л. Антоновский, И. В. Березин, Научн. доклады Высшей школы, Химия, № 2, 320, 1958.
- 6. В. Л. Антоновский, И. В. Березин, Докл. АН СССР, 134, 860. 1960.
- 7. R. P. Buckley, F. Leavitt, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5557,

1956.
8. Е. W. R. Steacie. Atomic, and free redical reactions., 2 ed., v. 2, N. Y., p. 567.
9. В. И. Веденеев, Докл. АН СССР, 114, 571, 1957.
10. П. Н. Семенов, О некоторых проблемах кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958.
44. Е. I. Eliel. K. Rabindran, S. H. Wilen, J. Organ. Chem., 22, 859,

11. E. L. E. F. F. C., 1957.
12. A. Kaufmman, Ber., 42, 3480, 1909.
13. F. Beilstein, A. Kuhlberg, Ann., 156, 67, 1870.
14. H. G. Таипет, P. A. Lasselle, J. Amer. Chem. Soc., 48, 2163, 1926.
15. Синтезы органических препаратов, Сб. 1, ГИИЛ, М., 1949.
16. C. Price, N. Morita, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3686, 1953.
17. C. Wanger, R. Smith, E. Peters, Ind. Eng. Chem. An. Ed., 19, 976,

REACTIVITY OF TOLUENE BONDS IN THE REACTION WITH FREE METHYL RADICALS

I. V. Berezin, N. F. Kazanskaya and K. Martinek (Moscow)

Summary

The relative rate constants, activation energy differences (cal/mole) and pre-exponential factor ratios have been determined for the removal of tritium and hydrogen atoms from various bonds of the toluene molecule by free methyl radicals. The following values were obtained: $E_{\rm i}^{\rm T}$ — $E_{\rm CH_*}^{\rm H}=4750$ (i = ortho or para) or 7900 (l = meta), $A_{\rm i}^{\rm T}/A_{\rm CH_*}^{\rm H}=$ = 1 (i = ortho) or 1.4 (l = para). It has been shown that the methyl C — H bonds are much more reactive than the C—H bonds of the ring: $k_{CH_i}^T$; k_0^T : k_m^T : k_m^T = 156:0.76:0.22:1 (at 85°C). Correlations in the addition of free methyl radicals to the toluene nucleus have been examined.

СТРУКТУРА И АКТИВНОСТЬ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ на носителях

А. Е. Агрономов и Ю. С. Мардашев

Имеется ряд исследований влияния носителя и способа приготовле-

ния никелевых катализаторов на их активность [1-15].

В предыдущей статье [10] мы исследовали, как зависит структура поверхности никелевого катализатора от химической и физической природы носителя (катализаторы 1-12, серия 1), способа нанесения Ni (катализаторы 5, 13-16, серия 2) и от соотношения количества Ni п Al₂O₃ в Ni/Al₂O₃ (катализаторы 17—20, серия 3).

Цель настоящей статьи заключается в исследовании влияния струк-

туры поверхности катализатора на удельную активность.

Экспериментальная часть

В качестве модельной реакции нами исследовалась реакция дегидрогенизации

За меру активности нами принят процент превращения циклогексана в бензол m^* . При этом использовалось такое количество катализатора, чтобы процент превращения в исследуемом интервале температур (270—320°) был в пределах 10-30%. В этом случае, используя уравнения А. А. Баландина для мономолекулярных реакций в проточной системе [19], можно применять для всех случаев одно и то же упрощенное соотношение:

 $m \sim K$.

При этом ошибка, связанная с приближенностью этого соотношения (1), должна быть для всех катализаторов приблизительно одинаковой. Поскольку наша задача состоит в сопоставлении активностей, то использование упрощенного соотношения (1) не дол-

жно сказаться на конечных выводах.

Так как катализаторы 1—12 имели большое различие в насыпном удельном весе, то их активность сравнивалась и при равных объемах катализатора (равные времена контакта — активность m'). Идеальным в данном случае было бы использовать равные объемы и одновременно равные весовые количества никеля в катализаторах (катализаторы 1—16 содержали равное количество никеля — 23,5 вес. %) при степени превращения в указанных выше пределах. Однако из-за большого различия в величинах активности и насыпных удельных весов это оказалось в нашем случае возможным только для катализаторов второй серии.

Из зависимости $\lg m$ от температуры определялись кажущиеся энергии активации. Методика определения активности и кажущейся энергии активации описаны нами

ранее [20].

Согласно специально проведенному исследованию методом деления зерен [20], для ряда катализаторов было установлено отсутствие диффузионного торможения. Впоследствии отсутствие диффузионного торможения было подтверждено отсутствием излома на прямой в координатах $\lg m$ и 1/T. Предварительными опытами было показано, что все носители были инертны к реакции дегидрогенизации циклогексана. Силика-гели оказывали небольшое крекирующее действие, которое полностью прекращалось за первые 20 мин. опыта. За это вримя кинетические измерения не проводились.

В табл. 1 приведена активность т катализаторов 1—12, выраженная в процентах превращения циклогексана на 1 г катализатора. Как легко видеть, активность катализаторов 2, 5, 6 и 12 выше, чем у других катализаторов, активность которых близка.

Сравнение активности катализаторов 2 и 6 свидетельствует о том, что при определенных условиях приготовления катализатор 2, получен-

^{*} В табл. 1—3 *т* приведены для 310°.

ный методом пропитки, может быть близок по актывности к катализатору 6, полученному совместным осаждением. Как легко видеть, особенно высокую активность проявили катализаторы 5 и 12. При сопоставлении удельной активности, вычисленной на единицу общей поверхности катализатора (табл. 1), можно видеть, что для катализатора 5, полученного нанесением никеля на промышленную окись алюминия, удельная активность на порядок больше, чем у остальных образцов, что же касается катализатора 12, полученного нанесением никеля на кизельтур, то его удельная активность на три порядка больше, чем у остальных. Если сравнивать активность при равных объемах катализаторов, то (см. табл. 1)

Таблица 1

J№	Катализаторы	Антив- ность на 1 г ната- лизатора т	m S	<u>m'</u> S	Q , кал/моль	S, <i>M</i> ²/2
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	Ni/Al ₂ O ₃ * Ni/Al ₂ O ₃ * Ni/Al ₂ O ₃ * Ni/Al ₂ O ₃ * Ni/Al ₂ O ₃ * Ni/Cиликагель Ni/Силикагель Ni/Силикагель Ni/Силикагель Ni/Уголь Ni/Уголь	4,75 11,5 3,0 35,0 14,4 4,2 3,6 4,1 6,2 2,7 65,4	0,015 0,024 0,010 0,012 0,152 0,045 0,010 0,016 0,022 0,039 0,004 16,9	0,015 0,024 0,010 0,012 0,032 0,028 0,010 0,016 0,022 0,039 0,004 0,450	8 700 10 000 4 600 4 700 10 800 9 800 5 300 4 800 5 300 5 300 6 000 11 300	310 540 290 240 230 315 400 220 190 160 710 40

 $^{^{\}circ}$ Al₂O₃ натализаторов 1—4 готовилась соответственно из нитрата, ацетата, холофата Al; натализатора 5—промышлевная Al₂O, (НИУИО), натализатор 16 готовилоя совместным осаждением нитратов N I и Al [10].

отмеченная разница несколько уменьшается, что связано, вероятно, с тем, что при высоких процентах превращения увеличивается торможение скорости реакции бензолом [24].

Из литературы известно, что кизельгур как носитель оказывает сильное активирующее влияние на никель [22]. Катализатор, полученный нами пропиткой кизельгура раствором азотнокислого никеля, оказался на порядок более активным, чем остальные катализаторы (но все же несколько менее активным, чем катализатор 12). Мы объяснили повышенную активность никеля на кизельгуре тем, что, в соответствии с общепринятой методикой, он применялся без предварительной очистки и содержал Fe_2O_3 *.

Согласно работе А. М. Рубинштейна [23], Fe₂O₃ оказывает активирующее влияние на Ni / Al₂O₃ в реакциях дегидрогенизации. Кроме того, активирующее влияние железа на никелевые катализаторы было показано в работе [24]. По нашему мнению, повышенная активность катализатора 12 может быть обусловлена тем, что железо на фазовых границах частично восстанавливается.

Восстановление железа вызывает развитие межфазовых границ, что приводит к повышению каталитической активности.

Катализатор 5 также на порядок превосходит по активности другие катализаторы. В этом случае носитель — промышленная окись алюминия марки НИУИФ — получен, вероятно, с использованием водопроводной воды, содержащей ионы железа. Как показал качественный анализ, Al_2O_3 (образец 5) содержала небольшое количество Fe^{3+} . Следо-

^{*} Рентгеновский анализ и качественная реакция с KCNS доказали присутствие ${\rm Fe_2O_3}$ в кизельгуре.

вательно, повышенная активность катализатора 5 обусловлена теми же причинами, что и катализатора 12, т. е. химической неоднородностью поверхности. Принятое в литературе объяснение повышенной активности катализатора Ni / кизельгур за счет образования поверхностных связей Ni — 0 — Si — [22, 25, 26] кажется нам менее правдоподобным, если учесть, что силикагели не влияли аналогичным образом на повышение активности никелевого катализатора, отнесенной к единице веса или к единице поверхности катализатора (см. табл. 1). Более высокая активность катализатора Ni / кизельгур по сравнению с катализатором Ni / силикагель была отмечена также в работе [26].

Пониженное значение удельной активности катализатора Ni / уголь объясняется в данном случае трудностью определения удельной поверх-

ности этого катализатора по бензолу, так как при определении поверхности угля по бензолу получаются завышенные значения [10]. Низкая активность и плохая устойчивость никелевых катализаторов на угле в реакции дегидрогенизации циклогексана была показана также в работе Н. И. Шуйкина и сотрудников [27].

Если рассматривать неоднородность поверхности катализатора как физическую, химическую и кристаллографическую*, то, как следует из приведенных в табл. 1 результатов, наибольшее влияние на удельную активность катализатора оказывает химическая неоднородность (Ni/кизельгур).

Таблица 2

No.	Катализаторы	m	m/S	Q, кал/моль
5	Ni/Al ₂ O ₃ Ni ¤3 Ni(OH) ₂	35,0	0,15	10,800
13	Ni/Al ₂ O ₃ Ni M3 Ni(COOH) ₂	7,8	0,05	12,000
14	Ni/Al ₂ O ₃ Ni из Ni(NO ₃) ₂	19,7	0,10	11,000
15	Ni/Al ₂ O ₃ Ni из NiCO ₃	22,9	0,10	11,000
16	Ni/Al ₂ O ₈ Ni из	22,6	0,09	11,000
	$Ni[(NH_3)_6]CO_3$			

На незначительное влияние физической неоднородности поверхности катализаторов в нашей работе указывает сравнение приведенных в табл. 2 величин удельной активности, вычисленной на 1 м² поверхности никелевых катализаторов, полученных нанесением различным способом никеля на одну и ту же Al₂O₃. Активность катализаторов второй серии

Таблипа 3

				0 21 21 2	440
N	Катализаторы	Процент- ный со- став Ni	m	$\frac{m}{S}$	О, каа/моль
17 18 19 20	Ni/Al ₂ O ₃ Ni/Al ₂ O ₃ Ni/Al ₂ O ₃ Ni/Чернь	36,5 63,1	31,5 27,5		10 400 8 700 6 000 7 000

оказалась одного порядка. В полном согласии с литературными данными [28, 29], наиболее активным оказался катализатор 5, полученный из гидроокиси никеля, наименее — катализатор 13, полученный из формиата никеля.

Из табл. З видно, что как общая, так и удельная активность на единицу поверхности при разном содержании никеля в катализаторах третьей серии имеет максимум при 36,5% никеля (более высокое значение

удельной активности катализатора 20 просто связано с тем обстоятельством, что удельная активность определялась нами на единицу общей, а не никелевой поверхности). Этот максимум активности соответствует содержанию атомов никеля и молекул окиси алюминия, равному 1:1, что подтверждается в ряде работ [7, 8]. Повышение удельной активности до 36,5% Ni объясняется, вероятно, увеличением поверхности металлического никеля на носителе. Уменьшение активности катализаторов при дальнейшем повышении количества никеля обусловлено, возможно, умень-

^{*} Под кристаллографической неоднородностью понимаем различную плотность упаковки атомами различных граней кристалла и наличие полиморфных структур.

шением общей поверхности катализатора и, следовательно, поверхности металлического никеля.

Из табл. 1-3 следует, что кажущиеся энергии активации О катализаторов 1—20 изменяются в пределах 4500—12000 кал/моль, что хорошо согласуется с литературными данными о никелевых катализаторах [12, 30].

Из этих таблиц также видно, что величина Q зависит от природы носителя и от количества никеля. Если же изменяется только способ нанесения Ni, а носитель и количество Ni остаются неизменными, то величина О практически не меняется (вторая серия). В этом отношении существует некоторый параллелизм в изменениях величин адсорбционного коэффициента C в уравнении БЭТ и Q [10].

При сравнении данных табл. 1 можно сделать вывод, что для образцов катализаторов, в присутствии которых кажущаяся энергия активапии исследуемой реакции имеет большую величину ($Q \sim 10\,000$ кал/моль), удельная активность, как правило, выше, чем для группы катализаторов, в присутствии которых кажущаяся энергия активации меньше

 $(O \sim 5000 \text{ кал/моль}).$

Выводы

1. Определена удельная активность 20 катализаторов, сгруппированных в три серип и позволяющих выяснить влияние на активность природы посителя (серия 1), способа нанесения Ni па носитель (серия 2)

и соотношения Ni и носителя (серия 3).

- 2. Наибольшую активность на 1 г катализатора проявили катализаторы Ni / кизельгур и Ni / Al₂O₃ (образец 5); далее по величине активности идут Ni / Al₂O₃ (образец 6) (катализатор совместного осаждения) и Ni / Al₂O₃(образец 2) (катализатор, полученный пропиткой гидроокисью никеля Al₂O₃, осажденной из ацетата Al). Остальные катализаторы показали примерно равную активность. Из сравнения удельной активности катализаторов первой серии следует, что их удельная активность есть величина одного порядка, что связано с малым влиянием физической неоднородности поверхности. Исключение составляют катализаторы 5 и 12, обладающие химической неоднородностью вследствие наличия Fe в носителе.
- 3. Наилучшими носителями для Ni в реакции дегидрогенизации циклогексана являются кизельгур и промышленная Al₂O₃, т. е. носители, содержащие Fe; из носителей, не содержащих Fe, наилучшим носителем является Al₂O₃ из ацетата Al, наихудшим — уголь.

4. Катализаторы второй серии обладают удельной активностью одного порядка, что свидетельствует о незначительном влиянии способа

нанесения Ni на каталитическую активность.

5. Удельная активность катализаторов третьей серии имеет оптимум при 36,5% Ni, что, вероятно, связано с максимальной для этого катализатора величиной поверхности, покрытой металлическим Ni.

6. Величина кажущейся энергии активации Q изменяется в пределах 4500-12 000 кал/моль и зависит как от количества Ni, так и от природы носителя.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова Ин-т органической химии АН СССР им. Н. Д. Зелинского

Поступила 29.I.1960

ЛИТЕРАТУРА

А. А. Баландин, Z. phys. Chem., B2, 289, 1929; B3, 167, 1929.
 А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, Докл. АН СССР, 98, 783,

П. Д. Данков, Ж. физ. химии, 20, 853, 1946.
 Е. И. Клабуновский, Сб. «Гетерогенный катализ в химической промышленности», Госхимиздат, М., 1955, 343.

5. F. N. Hill, P. W. Selwood, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2522, 1949.

И. Е. Ададуров, П. Я. Крайний, Ж. физ. химии, 3, 496, 1932; 5, 136, 1132, 1934; И. Е. Ададуров, В. А. Дзисько, Ж. физ. химии, 3, 489, 1932; И. Е. Ададуров, В. А. Дзисько, Ж. физ. химии, 3, 489, 1932; И. Е. Ададуров, Ж. физ. химии, 4, 907, 1933.
 А. М. Рубинштейи, Ж. физ. химии, 13, 1271, 1939; G. Rienäcker, M. Schubert-Birkenstaldt, J.-W. Birckenstaledt, H. Walter. Z. anorgan. und allgem. Chem., 279, 59, 1955; А. Е. Агрономов, А. А. Дулов, Вестн. Московск. ун-та, № 2, 215, 1957.
 - W. Тrzebiatowski, W. Romanowski, Roczn. chem., 31, 1123, 1957.

1957.

9. Н. И. К о б о з е в, Сб. «Гетерогенный катализ в химической промышленности», Госхимиздат, М., 1955, 89.

10. А. Е. Агрономов, Ю. С. Мардашев, Сообщение 1. Ж.Ф.Х.
11. Г. К. Боресков, Сб. «Гетерогенный катализ в химической промышленности», Госхимиздат, М., 1955, 5.
12. А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., № 1, 135, 1940.
13. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, Л. М. Феофанова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., № 1, 96, 1953.

14. М. В. Гавердовская, ЖХП, 12, 497, 1935. 15. A. Juliurd, Bull. Soc. chim. belges, 46, 549, 1937.

16. А. В. Фрост, Ю. П. Лапин, Вестн. Московск. ун-та, № 1, 95, 1946.
17. R. L. Burwell, Jr., R. H. Tuxworth, J. Phys. Chem., 60, 1043, 1956.
18. P. W. Selwood, J. Amer. Chem. Soc., 79, 4637, 1957.
19. А. А. Баландин, Вестн. Московск. ун-та, № 4, 137, 1957.
20. А. Е. Агрономов, Ю. С. Мардашев, Вестн. Московск. ун-та, № 3,

83, 1955. 21. Р. М. Флид, М. Я. Каган, Ж. физ. химии, 24, 1409, 1950.

21. Р. М. Флид, М. Я. Каган, Ж. физ. химий, 24, 1409, 1950.
22. J. J. De Lange, G. H. Visser, Ingenieur (Utrecht), 58, 24, 1946.
23. А. М. Рубинштейн, Докт. дис., М., 1939.
24. G. Rienäcker, S. Unger, Z. anorgan. und allgem. Chem., 274, 47, 1953.
25. S. Teichner, J. Chim. Phys., 47, 229, 244, 1950; G. C. A. Schuit, Chemweekbl., 47, 453, 1951.
26. S. R. Craxford, J. Chim. Phys., 47, 242, 1950.
27. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, И. Д. Рождественская, Докл. АН СССР, 72, 911, 1950.
28. А. А. Баландин, А. М. Рубинштейн Ж. физ. химин, 6, 577, 4935.

- 28. А. А. Баландин, А. М. Рубинштейн, Ж. физ. химии, 6, 577, 1935. 29. С. С. Новиков, А. М. Рубинштейн, Н.И. Шуйкин, З. Я. Лап-шина, Уч. зап. МГУ, вып. 151, 255, 1951. 30. А. А. Баландин, Успехи химии, 4, 1004, 1935.

STRUCTURE AND ACTIVITY OF SUPPORTED NICKEL CATALYSTS

A. E. Agranomov and Yu. S. Mardashev (Moscow)

Summary

The specific activity of supported nickel catalysts with respect to the nature of the support, and to the method of application of nickel and amount of nickel on the support has been determined on the example of dehydrogenation of C₆II₁₂. The best supports were found to be kieselguhr and commercial alumina, because they contained iron; the least suitable, carbon. The method of applying Ni did not greatly affect the specific activity. The apparent activation energy Q varies within the limits 4.5-12.0 kcal/mole, depending both up the amount of Ni as well as upon the nature of the support.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБМЕНА ОДНОВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ НА АНИОНИТЕ Н — О В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СКОРОСТЯХ ПОТОКА

Ю. А. Толмачева и А. Т. Давыдов

В предыдущих статьях нами были приведены результаты исследования обмена сульфат-ионов на галогенид-ионы в статических и динамических условиях [1-6]. При изучении обмена анионов в статических услових [1-3], а также при исследовании кинетики обмена [4] на основании количественных расчетов было установлено, что уравнение изотермы ионного обмена справедливо в более узких пределах концентраций, чем при обмене катионов, и что скорость обмена анионов ниже скорости обмена катионов. При изучении динамики обмена сульфат-ионов на галогенид-ионы нами была изучена лишь общая картина изменения характера выходных кривых при двуханионном [5] и треханионном [6] обмене. Полученные данные в целом подтвердили точку зрения об идентичности процессов обмена катионов и анионов на ионитах в динамических условиях. При помощи этих данных были сделаны также выводы, имеющие практическое значение.

В настоящей работе мы исследовали обмен одновалентных анионов на анионите Н -О в динамических условиях в зависимости от скорости потока раствора. При обработке и интерпретации результатов экспериментов мы пользовались главным образом теоретическими представлениями, развитыми в последние годы в работах О. М. Тодеса и В. В. Рачинского [7-11]. Эти представления обобщают накопленные к настоящему моменту теоретические и опытные данные по динамике обмена ионов. Выведенные авторами формулы содержат известные из опыта величины и удобны для экспериментальной проверки. Такая проверка проводилась пока только на примере обмена катионов [7-10, 12]. Она показала вполне удовлетворительное согласие теории с экспериментальными данными.

Экспериментальная часть

Для работы был использован анионит H — O с размером зерен \sim 0,038 с.и. Мы исследовали обмен анионов в следующих системах: H — O — Cl^+ NO₃^-; H — O — NO₃^- + l^-; H — O — Br^- + NO_3; H — O —

 $-NO_3^- + CNS^-$

Системы подобраны таким образом, чтобы константы обмена были меньше единицы, и поэтому должно было наблюдаться образование стационарного фронта [11]. Константы обмена были определены обычным путем: смешивали 1 ε анионита, паконстанты обмена обми определены обычным путем: смешивали 1 г анионита, насыщенного определеным анионом, с 50 мл 0,075 M раствора другого аниона и встряхивали на протяжении 24 час., после чего в растворе определяли равновесную концентрацию соответствующего галогенид- или роданид-иона. Предполагая эквивалентность обмена и используя значения емкости сорбента S_m , рассчитывали остальные равновесные концентрации, а затем константы обмена. Результаты расчетов приведены в табл. 1. Емкость сорбента S_m , а также ионное отношение h были определены при помонии интемационского метода. Результаты определены h долго hщи динамическогого метода. Результаты определений приведены в той же таблице. Там же показаны найденные нами значения истинных удельных весов $d_{\text{пот}}$ анионита. насыщенного хлорид-, нитрат- и бромид-ионами.

Для исследования динамики обмена анионов были получены выходные кривые для указанных в табл. 1 четырех систем при трех-четырех значениях скорости потока раствора и при четырех высотах столба сорбента в динамических трубках, что позволило паблюдать формирование и перемещение фронта соргиции во времени. Таким образом, было исследовано более 50 выходных кривых.

Динамические колонки имели полное сечение $Q_0=0.513~cm^2$. Для их заполнения брали 1,5; 2,0; 3,0 и 4,0 г набухшего сорбента, которым соответствовали средние высоты слоя 11,5; 15,5; 23,0 и 30,5 см. Объемные скорости потока раствора V были ваяты следующие: 10, 4, 2 и 1 мл/мин. Пропускаемые через колонки растворы имели концентрации соответствующих анионов, равные 0,075 моль/л. Для получения выходных кривых отбирали порции по 10 мл, в которых определяли концентрацию галогенид- или роданид-ионов. Скорость потока регулировалась зажимным винтом внизу колонки.

no1,	•	771				
Система	a	K	d_{HCT}	\mathbf{s}_m	ħ	v
HO-Cl ⁻ + NO ₃ ⁻ HO-NO ₃ ⁻ +CNS ⁻ HO-NO ₃ ⁻ +l ⁻ HO-Br ⁻ +NO ₃ ⁻	2,03 1,78 1,66 1,64	0,12 0,34 0,50 0,54	1,568 1,598 — 1,707	2,33 2,32 —	0,089 0,089 —	0,38 0,42 0,45 0,46

Примечание: a — найденное в равновесных растворах количество вытесненных из адсорбента понов, в ме-эке на 50 мм; \overline{y} — средняя эффективная точка фронта сорбции.

На рис. 1 для примера приведены выходные кривые, полученные для четырех систем при двух крайних скоростях потока 10 и 1 мл/мин. На рисунке во всех случаях концентрации у (в долях единицы) нанесены для входящего иона. Так как в растворе всегда анализировалось содержание галогенид- или роданид-ионов (не всегда входящих), то начало отсчета в разных системах различно.

На основании экспериментальных данных были рассчитаны скорости движения фронта сорбции x/V, ширина фронта в объемных (δ_v , δ_v) и линейных (δ_x , δ_v) единицах, а также другие величины. В табл. 2 приведены результаты расчетов, относящиеся к опытам, проведенным с колонкой, в которой высота слоя сорбента была равна 23 см (навеска 3 г). В качестве ширины фронта δ_v было принято расстояние между точками фронта, соответствующее интервалу 0.15 < y < 0.85. Величина δ_x рассчитывалась по формуле

$$\delta_x = \delta_V \frac{x}{V} \tag{1}$$

Скорость движения фронта оценивалась по скорости движения особой концентрационной точки фронта для входящего иона, положение которой зависит только от значения константы обмена. Методика определения этой особой точки приведена в работе В. В. Рачинского [10]. На рис. 2 приведены полученные нами графики функции $\psi(y)$ для четырех значений константы: 0,12; 0,34; 0,50 п 0,54. Пересечения кривых с осью абсцисс дают значения \bar{y} , соответственно равные 0,38; 0,42; 0,45 и 0,46. Используя точки фронта с такими значениями \bar{y} (а также y=0,15 и 0,85), были построены графики движения фронта сорбции. На рис. 3 для примера приведены такие графики движения в системе $H=O-Br=NO_3^-$ для трех значений скорости потока. Аналогичные графики получены и для остальных систем.

Обсуждение результатов

Как видно из кривых рис. 1 и 3, а также из табл. 2, характер выходных кривых закономерно изменяется при изменении констант обмена и скоростей потока раствора. В соответствии со значениями констант обмена (K < 1) образование стационарного фронта сорбции наблюдается

уже в колонке с высотой слоя 23 см. Как видно из рис. 3, фронт сорбции перемещается вдоль колонки с постоянной скоростью. О. М. Тодес и В. В. Рачинский показали, что скорость движения стационарного фронта сорбции определяется только двумя величинами: Q и h (Q — пло-

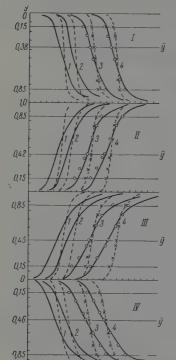


Рис. 1

щадь сечения фильтрации, а h — ионное отношение). Соответствующая формула имеет вид [7]:

$$\frac{x}{V} = \frac{1}{O} \frac{h}{1+h^{\bullet}} \tag{2}$$

Наши расчеты показали, что скорость движения стационарного фронта действительно мало изменяется при различных константах обмена и скоростях потока

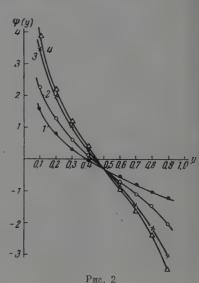


Рис. 1. Выходные кривые для системы: $I-H-O-Cl^++NO_3^-$; $II-H-O-NO_3^-+CNS^-$; $III-H-O[-NO_3^-+1]^-$; $IV-H-O-Br^-+NO_3^-$. Высота слоя: I-11.5; $IV-H-O-Br^-+NO_3^-$. Высота слоя: IV-11.5; $IV-H-O-Br^-+NO_3^-$.

Рис. 2. Графики функции ψ (у) для раздичных значений **К**: 1 — 10,12; 2 — 0,34; 3 — 0,50; 4 — 0,54

(табл. 2). Следует, однако, отметить, что величина x/V имеет тенденцию уменьшаться с уменьшением скорости потока. Такое явление может быть связано с изменением величины Q. В табл. 2 приведены рассчитанные по формуле (2) значения Q. Эти значения заметно растут при уменьшении скорости потока, приближаясь к той величине Q', которая может быть получена из объемно-весовых показателей, т. е. из статических опытов. Соответствующие расчеты, проведенные нами, дали Q' значение 0,43 cm^2 . При этих расчетах использовалась формула

$$Q' = Q_0 - \frac{g}{Ld_{ucr}},\tag{3}$$

где $Q_0 = 0.513 \ {\rm cm^2}, \ g = 3 \ {\rm s}, \ L = 23 \ {\rm cm}, \ {\rm a} \ d_{\rm ncr}$ — среднее значение истинного удельного веса.

Весьма вероятно, что величина Q' есть предельное значение площади сечения переноса иона вдоль колонки, достигаемое только при

Рис. 3. Графики движения трех точек $(y=0.45;\ 0.46\ n\ 0.85)$ фронта сорбции для системы $H-O-Br^-+NO\frac{\pi}{3}$ при разных объемных скоростях потока $V:I-40,\ 2-2,\ 3-1$ мм/мин

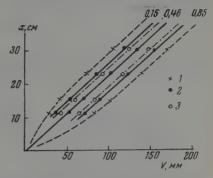


Таблица 2

очень малой скорости потока. При большой скорости потока и особенно при медленной диффузии ионов в зерне сорбента величина Q, по-видимому, должна быть меньше величины Q'.

Сводные данные для выходных кривых, соответствующих высоте слоя сорбента 23 см

Система	α	1 8'	β'	·v	x V	Q	u	82	u B	β	1	1 B
		P P			V				[3		u	β
HO — CI- + NO ₃ -	62	7,7	0,130	10 4 2 1	0,219 0,215 0,210 0,209	0,373 0,380 0,390 0,390	26,8 10,5 5,1 2,6	7,9 5,4 3,4 2,7	3,88 2,65 1,66 1,34	0,115 0,066 0,052 0,032	0,037 0,095 0,195 0,390	8,7 15,1 19,4 31,3
$-B_{r} + NO_{s} - HO - NO_{s} - + 1^{-}$ $HO - NO_{s} - + CNS^{-}$ $HO - CI^{-} + NO_{s}^{-}$	64	5,4	0,186	10 4 2 1	0,237 0,232 0,227 0,222	0,344 0,352 0,360 0,369	29,1 11,3 5,6 2,7	11,1 6,9 5,2 4,2	3,42 2,15 1,61 1,30	0,142 0,088 0,058 0,035	0,034 0,088 0,180 0,369	7,1 11,4 17,4 28,7
HO NO ₃ - + I-	53	5,7	0,176	10 4 2 1	0,225 0,223 0,219 0,205	0,363 0,367 0,373 0,398	27,6 10,9 5,4 2,5	13,9 10,3 6,6 5,3	2,92 2,14 1,37 1,11	0,157 0,085 0,065 0,038	0,036 0,092 0,186 0,398	6,4 11,8 15,4 26,4
 H0 — Br + N0 ₃ -	44	6,4	0,156	10 4 2 1	0,233 0,230 0,225 0,223	0,351 0,355 0,363 0,367	28,5 11,3 5,5 2,7	15,4 11,0 7,9 5,1	2,88 2,06 1,48 0,96	0,165 0,092 0,062 0,048	0,088	6,1 10,9 16,0 21,1

Теоретическое исследование динамики обмена ионов показывает, что ширина фронта сорбции при прочих равных условиях находится в линейной зависимости от скорости потока раствора. Так, например, по данным Н. Н. Туницкого с сотрудниками [13, 14] и В. В. Рачинского [15] зависимость ширины фронта δ_x от скорости потока u может быть представлена уравнением типа

$$\delta_x = A + Bu, \tag{4}$$

где величина А характеризует размытие фронта, связанное с продольной диффузией и другими гидродинамическими факторами [14]. Угло-

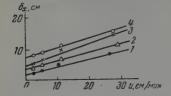


Рис. 4. Зависимость ширины фронта сорбции от скорости потока и константы обмена в системах; $I-H-O-Cl^-+NO_3^-;\ 2-H-O-NO_3^-++CNS^-;\ 3-H-O-NO_3^-;\ +I^-;\ 4-H-O-Br^-+NO_3^-$

вой коэффициент B характеризует эффект внутренней и внешней диффузии. Наши опыты подтверждают наличие такой закономерности.

На рис. 4 приведена зависимость $\delta_x = f(u)$ для четырех систем, имеюцая примерно линейный характер. Одновременно рис. 4 показывает, ито шприна фронта закономерно увеличивается при увеличении константы обмена. Интересно, что величина A в разных системах, в соответствии с формулой В. В. Рачинского [15], прямо пропорциональна отношению 1+K/1-K, в чем нетрудно убедиться простым расчетом этих величин.

Наши экспериментальные данные подтверждают также найденную С. Е. Бреслером в Г. В. Самсоновым зависимость [16]

$$\operatorname{tg} \varphi \approx \frac{1}{\sqrt{u}},$$
 (5)

где ϕ — угол наклона касательной в точке перегиба выходной кривой. Так, например, если использовать кривые для крайних скоростей потока $u_1=1$ и $u_2=10$ см/мии, то $\sqrt{u_2/u_1}=3,2$, в то время как среднее значение отношения $\operatorname{tg} \phi_1$: $\operatorname{tg} \phi_2$ для всех четырех систем (из рис. 1) равно 3,3, что находится в хорошем соответствии с теорией.

Важным параметром, определяющим характер обмена ионов в колонке, является динамическая константа u/β , где u — линейная скорость потока в сорбенте, а β — константа скорости сорбции. Динамические константы были рассчитаны нами при помощи формулы [11]

$$\frac{u}{\beta} = \frac{1-k}{1+k} (1+h) \frac{\delta_x}{2.3 \lg (0.85 : 0.15)}. \tag{6}$$

Линейная скорость потока в сорбенте рассчитывалась по формуле

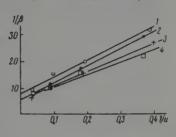
$$u = \dot{V} / Q. \tag{7}$$

Результаты расчетов приведены в табл. 2, из которой видно, что константа u/β с уменьшением скорости потока V (или u) и с увеличением константы обмена K уменьшается. В табл. 2 приведены также рассчитанные значения констант скорости сорбции β . Эти величины уменьшаются с уменьшением скорости потока и зависят от констант обмена, т. е. от природы обменивающихся ионов. Интересно сравнить рассчитанные значения β с найденными ранее ири изучении обмена катионов. Так, в

работе О. М. Тодеса и В. В. Рачинского на катионите КУ-2 было найдено $\beta=0,61$ [7] и 0,69 сек. $^{-1}$ [10]. На сульфоугле мы нашли $\beta=0,39$ сек. $^{-1}$ [12]. Сравнение с данными табл. 2 показывает, что при обмене анионов величины β на порядок ниже, чем при обмене катионов (при тех же скоростях потока u). Это свидетельствует о меньшей скорости сорбции анионов по сравнению с сорбцией катионов. К тому же выводу мы припли раньше при изучении кинетики обмена сульфат-ионов на галогенидноны [4].

Как известно [17], находимые опытным путем константы скорости сорбции β включают в себя константы скорости внутренней β *, внешней

Рис. 5. График зависимости $1/\beta = f(1/u)$ для систем: $I - H - O - Cl^- + NO_3^-;$ $2 - H - O - NO_3^- + CNS^-;$ $3 - H - O - NO_3^- + I^-;$ $4 - H - O - Br^- + NO_3^-;$



 β^{**} и продольной диффузии D^* :

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta^*} + \frac{1}{\beta^{**}} + \frac{D^*}{u^2}.$$
 (8)

Я. М. Биксон показал [18], что величина константы продольной диффузии пропорциональна скорости потока в сорбенте:

$$D^* = \alpha u. \tag{9}$$

Величина константы скорости внешней диффузии β^{**} , как известно, не зависит от скорости потока, если число Рейнольдса Re < 10. В наших условиях, даже при наибольшей скорости потока, Re \sim 1, в чем нетрудно убедиться, использовав для расчета Re формулу Д. М. Минца и С. А. Шуберта [19].

Подставив в (8) значение D^* из (9), получим:

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta'} + \alpha \frac{1}{u},\tag{10}$$

где

$$\frac{1}{\beta'} = \frac{1}{\beta^*} + \frac{1}{\beta^{**}} = \text{const.}$$

Из выражения (10) следует, что если справедливо соотношение (9), а β^* и β^{**} не зависят от скорости потока u, то зависимость $1/\beta = f(1/u)$ должна иметь линейный характер. В табл. 2 приведены рассчитанные значения $1/\beta$ и 1/u, а на рис. 5 показаны соответствующие графики. Из графиков видно, что в первом приближении действительно наблюдается линейная зависимость. Рассчитанные по способу наименьших квадратов значения $1/\beta'$, β' и α приведены в табл. 2. Эти величины в разных системах близки друг к другу.

В заключение мы рассчитали профили выходных кривых для опытов с высотами слоя 23 и 30,5 см. Расчет производился по формуле [41]

$$V = \frac{1+h}{h}QL - \frac{u}{8}\frac{Q}{h}\left[\frac{2.3}{1-K}\lg\frac{(1-y)^{K}}{y} - 1\right]. \tag{11}$$

Рассчитанные значения нанесены на кривых рис. 1. Как видно из рис. 1, формула (11) в общем правильно передает форму выходных кривых. Следует отметить, что наибольшие отклонения рассчитанных значений от экспериментальных данных наблюдаются при больших ско-

ростях потока и на краях кривых. При указанных условиях, возможно, кинетические коэффициенты имеют более сложную природу, чем это вытекает из уравнения (8), в связи с чем профиль кривых описывается более сложным уравнением, чем уравнение (11). Заслуживает, в связи с этим, также внимания замечание В. Л. Анохина [20] о том, что величина K, входящая в формулу (11), имеет, по-видимому, сложную природу. Она не является совершенно идентичной константе обмена, находимой из статических опытов. Однако этот вопрос требует специального исследования.

Авторы пользуются представившейся возможностью выразить искрениюю признательность В. В. Рачинскому за интерес, проявленный им к настоящей работе.

Выводы

- 1. Исследован обмен анионов в динамических условиях на анионите H = 0 B cucremax $H = 0 = Cl^{-} + NO_{3}^{-}$; $H = 0 = NO_{3}^{-} + I^{-}$; $H = 0 = Br^{-} + NO_{3}^{-}$; H-O-NO₃+CNS в зависимости от скорости потока раствора при режиме стационарного переноса фронта сорбции, т. е. при условии K < 1. Опыты подтвердили наличие стационарного фронта. Ширина фронта закономерно увеличивается с увеличением скорости потока и константы обмена.
- 2. Динамические константы и/в и константы скорости в уменьшаются при уменьшении скорости потока и зависят от величины константы обмена. В первом приближении зависимость $1/\beta = f(1/u)$ имеет линейный характер. Абсолютные значения величин в на порядок ниже, чем наблюдаемые при обмене катионов (при сравнимых скоростях потока u).

3. Расчеты профилей фронта сорбции и других величин, проведенные нами по формулам, предложенным О. М. Тодесом и В. В. Рачинским, показали удовлетворительную приложимость этих формул к об-

мену анионов.

Научно-исследовательский институт химии Харьковского государственного университета им. А. М. Горького

Поступила · 30.1.4960

ЛИТЕРАТУРА

- А. Т. Давыдов, Ю. А. Морозова, К. Я. Левина, Тр. Хим. факультета и Н.-и. ин-та химии Харьковского ун-та, 15, 19, 23, 1956.
 А. Т. Давыдов, Ю. А. Толмачева, Тезисы докладов Совещания по хроматографии, М., февраль, 1958, стр. 58.
 А. Т. Давыдов, Ю. А. Толмачева, Ж. прикл. химип, 32, 1979, 1959.
 А. Т. Давыдов, Ю. А. Толмачева, Тр. Хим. факультета и Н.-и. ин-та химии Харьковского ун-та, 17.
 Ю. А. Толмачева, А. Т. Давыдов, Ж. физ. химии 34, 1260, 1960.
 А. Т. Давыдов, Ю. А. Толмачева, Сб. Хроматография, ее теория и применение, Изд. АН СССР. М., 1960, стр. 170.
 О. М. Тодес, В. В. Рачинский, Ж. физ. химии, 29, 1591, 1955.
 О. М. Тодес, В. В. Рачинский, Ж. физ. химии, 29, 1909, 1955.
 В. Рачинский, О. М. Тодес, Ж. физ. химии, 29, 1909, 1956.
 В. В. Рачинский, Статья в Сб. «Исследования в области нонообменной, распеределительной и осадочной хроматографии», Изд-во АН СССР, 1959, стр. 24.

- пределительной и осадочной хроматографии», Изд-во АН СССР, 1959, стр. 24.
- пределительной и осадочной хроматографии», Изд-во АН СССР, 1959, стр. 24.
 12. А. Т. Давыдов, Ю. А. Толмачева, Ж. физ. химии, 33, 858, 1959.
 13. Н. Н. Туницкий, Е. П. Чернева, Ж. физ. химии, 24, 1350, 1950.
 14. Н. Н. Туницкий, Е. П. Чернева, В. Й. Андреев, Ж. физ. химии, 28, 2006, 1954.
 15. В. В. Рачинский, Докторская дис., том І, М., 1958.
 16. С. Е. Вреслер, Г. В. Самсонов, Успехи химии, 24, 985, 1955.
 17. О. М. Тодес, Я. М. Биксон, Докл. АН СССР, 75, 727, 1950.
 18. Я. М. Биксон, Дис., М., 1950, стр. 37.
 19. Д. М. Минц, С. А. III уберт, Гидравлика зернистых материалов, М., 1955.
 20. В. Л. Анохин, Ж. физ. химии, 31, 976, 1957.

INVESTIGATION OF UNIVALENT ION EXCHANGE ON AN H — O ANION EXCHANGER UNDER FLOW CONDITIONS AT VARIOUS FLOW RATES

Yu. A. Tolmacheva and A. T. Davydov (Kharkov)

Summary

The results of investigations have been presented on the exchange of univalent ions under dynamic conditions on an H--O anion exchanger in four systems: H--O-Cl \vdash + NO $_3^-$, H--O-NO $_3^+$ J $^-$, H--O-Br +NO $_3^-$, and H--O-NO $_3^-$ + CNS $^-$, with respect to the flow rate. The experiments confirmed the presence of a stationary front, the width of which increases regularly with increase in flow rate and exchange constants. Calculations have shown that the dynamic coefficient u/β and the rate constant β decrease with decrease in flow rate and are dependent upon the exchange constant. Calculation of the contour of the front and of other quantities according to Todes and Rachinskii's formulas shows them to be satisfactorily applicable to anion exchange.

К ЕОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ ЭТИЛЕНА

Л. О. Апельбаум и М. И. Темкин

Реакция гидрирования этилена принадлежит к числу реакций, на примере которых в течение многих лет развивалась теория гетерогенного катализа. Наряду с традиционным подходом к задаче выяснения механизма на основе изучения кинетики реакции, различными исследователями гидрирования этилена были применены оригинальные экспериментальные методы, направленные на устранение неоднозначности интерпретации кинетических данных [1—4]. Все же механизм реакции нельзя считать выясненным [5, 6].

Способность палладия легко пропускать водород в атомной форме позволяет получить существенные данные для суждения о механизме гидрирования этилена на поверхности палладия [2]. В нашей работе к изучению реакции гидрирования этилена был применен новый метод,

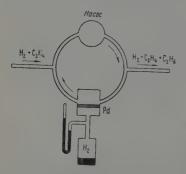


Рис. 1. Принципиальная схема проточно-диркуляционной установки

использующий указанное свойство палладия. Полученные данные, кратко описанные ранее [7], совместно с нашими результатами, относящимися к кинетике реакции, обсуждаются ниже с точки зрения различных, предложенных ранее, схем механизма гидрирования этилена.

Основы метода. Реакция проводится в проточно-циркуляционной системе в стационарных условиях на палладиевой мембране (рис. 1); при этом одна сторона мембраны, которую будем называть «реакционной стороной», омывается циркулирующей смесью реагирующих газов, другая сторона, которую будем называть «подающей стороной», соприкасается с чистым водо-

родом. Выбирая давление водорода на подающей стороне, можно осуществлять тот или иной поток водорода сквозь мембрану. Благодаря интенсивной циркуляции все точки реакционной стороны мембраны соприкасаются с газовой смесью одинакового состава. Определяется взаимодействие процессов перетекания водорода сквозь мембрану и реакции на поверхности мембраны.

Количественная трактовка результатов опирается на предположение, что атомы водорода, попадающие на реакционную сторону путем диффузии сквозь мембрану, равноценны атомам водорода, появляющимся на реакционной стороне в результате адсорбции водорода из прилегающей газовой фазы. Сходное предположение было использовано в исследованиях механизма электролитического выделения водорода методом введения дополнительных количеств атомарного водорода на поверхность электрода [8].

Влияние потока водорода сквозь мембрану на скорость реакции мож-

но охарактеризовать величиной п, определяемой уравнением

$$n = \frac{v - v^{\circ}}{x} \,, \tag{1}$$

где v° — скорость реакции в отсутствие потока водорода, v — скорость реакции при потоке x. Величины v и v° измеряются числом образовавнихся молекул C_2H_6 , а x — числом атомов H (или пропорциональными им величинами) за единицу времени. Предполагается, что разность v— v° мала по сравнению с v° , тогда она будет пропорциональна x.

Неоднократно высказывалось предположение, что гидрирование этилена протекает по цепному механизму с адсорбированными атомами водорода в качестве активных носителей цепи [9-43]. Нетрудно видеть, что при таком механизме n непосредственно дает среднюю длину цепи [71].

Другая важная характеристика реакции, которая делается доступной измерению благодаря проницаемости катализатора для атомного водорода, была введена в рассмотрение Вагнером и Хауффе [2]. Они определяют ее как средний расход адсорбированных атомов водорода на одну молекулу продукта реакции и обозначают у. Для измерения у Вагнер и Хауффе использовали нестационарные состояния реакционной системы. В этом, однако, нет необходимости: у может быть определена из результатов измерений, относящихся к стационарным состояниям. Если в ходе реакции расходуются адсорбированные атомы Н, то химический потенциал водорода на поверхности катализатора μ_s в отсутствие потока водорода сквозь катализатор будет меньше химического потенциала водорода в газовой смеси на реакционной стороне ц о. Подача водорода сквозь катализатор на реакционную сторону повышает иs, так что при некотором определенном потоке водорода, который обозначим x^* , μ_s делается равным μ_g . Тогда все процессы, приводящие к переходу водорода из газовой фазы в адсорбированный слой, в точности уравновешиваются равными по скорости обратными процессами. В этих условиях весь проходящий сквозь катализатор водород расходуется только на гидрирование. Следовательно,

$$v' = \frac{x^*}{x^*},\tag{2}$$

где v^* — значение скорости реакции при потоке x^* . Отметим, что при выполнении условия $\mu_s = \mu_g$ не только процесс хемосорбции водорода

$$H_2 = 2H_{agc}, \tag{3}$$

приводящий к образованию адсорбированных атомов Н, компенсируется равным по скорости обратным процессом, но также взаимно компенсируются и любые другие элементарные процессы, которые в сумме при-

водят к установлению равновесия (3).

Химический потенциал адсорбированного на реакционной стороне атомного водорода удобно характеризовать его летучестью f, т. е. давлением газообразного водорода, которое отвечало бы равновесию с данным адсорбированным слоем (считая газовую фазу идеальной). Обозначим нарциальное давление водорода на реакционной стороне через p, тогда f < p при x = 0 и f = p при $x = x^*$. Принципиально наиболее простой способ определения v' заключается в следующем. Пусть палладиевая мембрана такова, что поток водорода сквозь нее полностью лимитируется скоростью процессов на реакционной стороне. Для этого мембрана должна быть сделана весьма тонкой и ее поверхность на подающей стороне должна быть разрыхлена так, чтобы она во много раз превосходила поверхность на реакционной стороне. Тогда летучесть водорода на катализирующей поверхности f, независимо от величины

потока водорода сквозь мембрану, будет равна давлению водорода на подающей стороне P. Сделаем P равным парциальному давлению водорода в реагирующей смеси p, тогда f будет равно p. Поток атомов H при P=p равен, следовательно, искомой величине x^* . Отсюда

$$\mathbf{v}' = \left(\frac{x}{v}\right)_{\mathbf{P} = p} \tag{4}$$

Рассмотрим теперь соотношения для общего случая, т. е. для мембраны, у которой сопротивление потоку водорода складывается из объемного сопротивления, обусловленного медленностью диффузии атомов Н в палладии, и поверхностных сопротивлений на подающей и реакционной стороне, обусловленных медленностью установления равновесия (3). Очевидно, добавочные сопротивления потоку водорода уменьшают величину x при P=p, поэтому равенство (4) заменяется неравенством

$$v' > \left(\frac{x}{v}\right)_{P=p} . \tag{4a}$$

Имеется, кроме того, возможность определить верхиюю границу ν' . Если по обе стороны мембраны находится чистый водород, причем разность P-p мала по сравнению с P, то поток водорода будет описываться уравнением

$$x = \frac{P - p}{R},\tag{5}$$

где R — общее сопротивление потоку водорода;

$$R = R_1 + R_2, \tag{6}$$

где R_1 — сумма поверхностного сопротивления потоку на подающей стороне и объемного сопротивления, R_2 — поверхностное сопротивление на реакционной стороне. Для случая, когда с реакционной стороны находится смесь $H_2+C_2H_4+C_2H_6$, а с подающей стороны, по-прежнему, H_2 , можем написать:

$$x = \frac{P - f}{R_1} \,. \tag{7}$$

Летучесть адсорбированного на реакционной стороне водорода f, входящая в уравнение (7), нам неизвестна, можем лишь найти ее значение при x=0; которое обозначим f° , оно определяется непосредственно, как то значение P, при котором x=0. Поэтому для случая смеси $H_2+C_2H_4+C_2H_6$ на реакционной стороне введем уравнение

$$x = \frac{P - f^{\circ}}{S} \,. \tag{8}$$

Это уравнение, а также уравнение (7) верны в предположении, что разности P-f и $P-f^\circ$ малы по сравнению с P. Величины R и S определяются из данных по скорости перетекания водорода. Обозначим через P^* то значение P, при котором $x=x^*$ и, следовательно, f=p. Согласно уравнению (7),

$$x^* = \frac{P^* - p}{R_1},\tag{9}$$

а согласно уравнению (8)

$$x^* = \frac{P^* - f^\circ}{c} \ . \tag{10}$$

Исключая P^* из уравнений (9) и (10), находим, что

$$x^* = \frac{p - f^{\circ}}{S - R_1} \,. \tag{11}$$

Так как R>R 1 и $v^*\gg v^\circ$, уравнения (2) и (11) приводят к неравен-

ству

$$v' < \frac{p - f^{\circ}}{\left(S - R_{1}\right) v^{\circ}},\tag{12}$$

дающему верхнюю границу v'. В предельном случае, когда поток водорода сквозь мембрану полностью лимитируется сопротивлением диффузии в объеме палладия и скоростью установления равновесия на подающей стороне, $R=R_1$, и из уравнения (11) получаем равенство

$$x^* = \frac{p - f^{\circ}}{S - R},\tag{13}$$

позволяющее найти x^* , и далее, при помощи уравнений (1) и (2), v'.

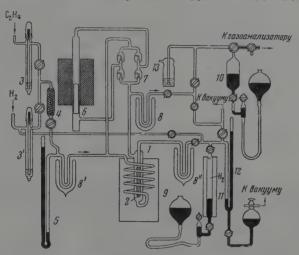


Рис. 2. 1 — реакционный сосуд; 2 — прооирка из палладия; 3, 3' — реометры; 4 — смеситель; 5 — манометр, измеряющий давление в реакционной системе; 6 — стеклянный насос; 7 — клапаны; 8, 8', 8'' — охлаждаемые ловушки; 9 — устройство для поддержания температуры; 10 — ртутный газометр; 11 — калиброванная бюретка для водорода; 12 — манометр, измеряющий давление 13 — выход газов

Между величинами ν' и n существует связь. Из уравнений (1) и (2) следует, что

 $u'=rac{x^*}{v^\circ+nx^*}\,.$ Так как $v^\circ\geqslant 0$, то $u'\leqslant rac{1}{n}$, $u'\leqslant 1$

причем знак равенства относится к случаю $v^\circ=0$. Смысл неравенства (14) легко понять; величина 1/v', по определению v', показывает среднее число образующихся молекул этана, приходящееся на один адсорбированный атом H, вступивший в реакцию, а n — среднее число образующихся молекул этана на один пропущенный сквозь мембрану атом H. Так как не все пропущенные сквозь мембрану атомы H вступают в реакцию, то 1/v' должна быть больше n.

Экспериментальная методика. Особое внимание уделялось очистке исходных газов. Электролитический водород, очищенный обычным путем (раствор плюмбита свинца, палладированный силикатель при 200°, осушка перхлоратом магния), для освобождения от возможных следов кислорода проходил через охлаждаемую жидким авотом ловушку, заполненную активированным углем. В пределах чувствения объекты в пределах чувствения объекты при пределах чувствения объекты пределах чувствения пределах чувствения объекты пределах чувствения объекты пределах чувствения пр

вительности аналитической методики [14], составлявшей $0,005\,\%$, кислород в водороде не обнаруживался. Технический этплен после химической очистки от высших олефинов, CO_2 , CO_1 п O_2 (84%-ная $\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4$, аммиачный раствор закиси меди, $25\,\%$ -ная $\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4$, активированный уголь, КОН и ловушка, охлаждаемая сухим льдом) сжижали в кидком азоте, дважды перегоняли и окончательно конденсировали в стальном баллоне. Для очистки от следов кислорода и влаги этилен из баллона проходил через промывалку с нагретой до 70° жидкой смесью калия и патрия и колонку с напыленным в вакууме на стеклянную насадку калием [15]. Масс-спектрометрический анализ очищенного этилена дал следующие результаты: O_2 — < 0,01%, $\mathrm{C}_2\mathrm{H}_6$ — 0,22%, $\mathrm{C}_3\mathrm{H}_6$ — -0,3%, $\mathrm{C}_4\mathrm{H}_8$ — 0,08%, $\mathrm{C}_3\mathrm{H}_8$ — 0,03%, C_5 — C_6 от 0,01 до 0,02%. Химическое испытание также не обнаружило O_2

— 0,5%, 0418 — 0,00%, 0418 — 0,00%, 05 — 06 — 07 от 0,01 до 0,02%. Химическое испытание также не обнаружило 02.

Установка представлена на рис. 2. Объем, в котором происходила циркуляция реакционной смеси, был равен 300 мл. Реакция гидрирования протекала на внешней поверхности палладиевой пробирки с поверхностью 15,7 см² и толщиной стенки 0,3 мм.

Таблица 1 Определение верхней границы v′ при 176°

		_		_	_			
опыта	Парциальные давления газов в реагирующей смеси, мм рт. ст.			f°, мм рт.	C2H6).	R, (MM PT.CT.): -(MN H) ⁻¹ .	·(MA H)-1.	у' по урав- нению (12)
JN 01	C ₂ H ₄	C ₂ H _e	H_2	CT.	·4ac-1		-4ac	нению (12)
1 2 4 7 8	15 184 26 85 111	242 345 231 332 290,5	496 227 504 336 357,5	492 224 500 327 353	186 456 350 470 419	1,072 0,740 1,077 1,030 1,045	1,181 0,900 1,142 1,102 1,142	0,197 0,041 0,175 0,266 0,110

При помощи переходной трубки из ковара пробирка была впаяна в реакционный сосуд. Для защиты палладия от паров ртути и смазки служили ловушки, охлаждаемые смесью сухого льда и ацетона. Скорость циркуляции газовой смеси была равна 120 л/час. Движение стеклянного поршня с железным сердечником осуществлялось при помощи соленоида, питаемого переменным током, и прерывателя. При остановке насоса падение поршня тормозилось сжатием газа.

Скорость реакции гидрирования определялась по содержанию этана в отходящей газовой смеси. Для этого смесь набирали в ртутный газометр. Определение этилена производилось поглощением раствором HgO в серной кислоте [16], а водорода — раствором пикриновой кислоты, содержавшим коллондальный палладий [17]. Содержа-

ние этана определялось по непоглощаемому остатку.

Для подачи водорода на реакционную сторону внутренний объем палладиевой трубки был присоединен к ртутной бюретке и маномстру. Палладий перед опытом подвергали активации, состоящей в нагревании реакционного сосуда с палладием на воздухе при температуре 350—380° и последующей обработке палладия водородом (после припанвания сосуда к системе) в течение 8 час. при 250°. Каталитическая активность палладия постепенно уменьшается. Падение активности было особенно заметно, когда последовательные опыты проводились с интервалом в несколько дней (охлаждение ловушек сухим льдом осуществлялось в течение всего этого времени). Измерения, предназначавшиеся для вывода кинетического уравнения и вычисления энергии активации, проводились непрерывно в одном опыте. В конце опыта производилось измерение скорости реакции при начальных условиях, что позволяло конгролировать постоянство активности катализатора. При каждом изменении состава исходной смеси или скорости ее пропускания анализы газов проводились спустя 2—2,5 часа, т. е. после установления стационарного режима.

Результаты определения верхней границы ν' при 176°. Скорость поступления смеси водорода и этилена в систему в опытах, представленных в этой таблице, а также в табл. 2, 3, 4 и 6, была близка к 1500 мл/час (объемы газов всюду приведены к 20° и 1 атм), кроме опыта 1 (см. табл. 1), в котором она равнялась 765 мл/час. Парциальное давление водорода в реагирующей смеси вычислялось по данным анализа и общему давлению. Величину f определяли непосредственно по стационарному давлению H_2 , которое устанавливалось на подающей стороне мембраны в ходе реакции. Для определения величин R и S измерялась скорость перетекания водорода. Типичные данные, полученные в опыте 8, представлены на рис. 3 (x выражена в мл атомарного водорода). Величина x считается положитель

ной, если водород перетекает с подающей стороны на реакционную сторону. По оси абсцисс отложена разность P-p в случае перетекания в водород и $P-f^\circ$ в случае перетекания в реагирующую смесь. Величина P выбиралась близкой к f° . Наклон прямых дает S и R, в соответствии с уравнениями (7) и (8). Как видно из табл. 1, v' не превышает 0,3. В онытах 2 и 8 (табл. 1) проводилось определение величины n. Для этого наряду с v° измерялась скорость реакции при $x \neq 0$. В опыте 2 при $x \neq 52$ мл H / час выход этана в пределах точности анализа не изменился, это приводит к значению n=0. В опыте 8 при x=35,6 мл H/час, v=421 мл C_2H_6 / час, а при x=-34,4 мл x=-34,4 м

Таким образом, n в этих условиях — величина порядка 0,1.

Данные табл. 1 позволяют вычислить нижнюю границу v' при помощи уравнения (2). Для этого определяем x^* из равенства

$$x^* = \frac{p - f^{\circ}}{S} \tag{15}$$

и v из равенства

$$v^* = v^\circ + nx^*, \tag{16}$$

В условиях данных опытов $v^* \cong v^\circ$, поскольку n мало. Расчет дает для нижней границы v' величины, близкие к 0.01 или 0.02.

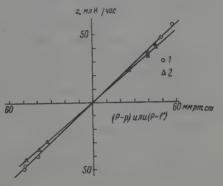


Рис. 3. 1— перетекание H_2 в H_2 : p = 324мм рт. ст.; 2— перетекание H_2 в реагирующую смесь: $f^\circ = 353$ мм рт. ст.

В табл. 2 приведены данные по определению верхней границы v' при 22°. В отличие от результатов, полученных при 176°, величины f° много меньше p, что сразу указывает на участие адсорбированных атомов водорода в реакции. Данные табл. 3 совместно с данными табл. 2 приводят

Таблица 2 Определение верхней границы ν' при 22°

опыта	ния газ	альные вов и ре цейсмес м рт. ст	агиру-	f° (MM PT.	v° (мл С ₂ Н _в).	R (MM PT.CT.)• •(MN H)-1•	S (MM PT.CT.)· ·(MN H) ⁻¹ ·	у' по урав- нению (12)
N. 0	C ₂ H ₄	C ₂ H _e	H_2	01.)	·чac-1	·4ac	•4ac	Hendro (12)
15 16 18 20	231 239,5 254,5 263,5		424 439 456 453	165 205 235 64	156 141 107 70	2,14 1,28 1,60	2,73 1,83 2,30	2,7 3,0 2,9

к величинам n и нижней границы ν' , представленным в табл. 3*. Так как p сильно отличается от f° , уравнение (15) может дать неточные результаты, поэтому x в опытах 18 и 20 определялось непосредственно измерением потока H при P=p.

В табл. 4 представлена зависимость скорости образования этана от состава реагирующей смеси в отсутствие потока водорода сквозь мембрану при 21°. В таблице даны также значения константы скорости, вы-

^{*} При переходе от x>0 к x=0 в некоторых опытах не воспроизводилось первоначальное значение v° , а получалась несколько большая величина. При вычислении n использованы исходные значения v° . Если использовать конечные значения v° , то опыт $2\tilde{0}$ дает n=0,2 и 0,4 (вместо 0,5 и 0,53).

численные по уравнению

$$v^{\circ} = kp \qquad . \tag{17}$$

Удовлетворительное постоянство k показывает, что скорость реак ции при температуре, близкой к комнатной, пропорциональна давлению H_2 и не зависит от давления C_2H_4 . Такая кинетика была ранее по лучена Биком на ряде металлов—катализаторов, в том числе и на палалдии [18].

Таблица 3

Зависимость скорости реакции от состава реагирующей смеси при 21°

Таблипа 4

Определение			границы	ν
	пр	и 22°		

Nº OIBITE	р, мм рт. ст.	ж (мл Н)• •час ⁻¹	v (мл С ₂ Н ₄). -час ⁻¹	у' по у рав- нению (4а)	п по урав- нению (1)
15 16 18 20	258,0 258,0 297,5 456,0 198,0 453,0	77,4	157 112,5 122,5 * 104,0	>0,63 >1,00	0,23 0,55 0,20 - 0,50 0,53

Парциальные давления газов в реагирумогий смеси, мм рт. ст.

 С2H4
 С2H4
 H2

 125,5
 86,6
 544,0
 —
 158
 0,29

 239,5
 77,5
 439,5
 205
 141
 0,32

 425,0
 39,7
 291,0
 97
 75,5
 0,26

 549
 28,0
 179,0
 45
 56,0
 0,32

Данные по скорости реакции при 176° показывают, что при этой температуре скорость реакции зависит не только от давления водорода, но также от давления этилена. Кпнетика приближенно описывается уравнением

$$v^{\circ} = k' p p_{\text{CaH}_{\bullet}}^{0.5},$$
 (18)

где $p_{\mathrm{C_3H_4}}$ — парциальное давление этилепа. Точное суждение о виде кинетического уравнения затруднено изменением активности катализатора в ходе опыта. В табл. 5 приведены данные, полученные после того, как катализатор проработал при 176° более 50 час.; в этом случае изменение активности за время опыта (24 часа) не превышало 10%.

Таблица 5

Таблица 6

Зависимость скорости реакции от состава реагирующей смеси при 176°

ния газ	пьные д вов в ре цей смес и рт. ст	агиру-	f° MM PT.	у° (мл С ₂ Н ₆).	k'-10 ² по урав- нению	
C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	$_{\mathrm{H_2}}$	02.	•час=1	(18)	
155,2 528,2 388 242,2 172,5 73,3	199,0 92,8 132,5 179,2 188,2 166,6	397,2 131,6 232,5 332,5 394,2 516,0	390,5 127,5 226,0 328,0 387,0	317 165 230 298 302 277	6,4 5,4 5,1 5,8 5,8 6,2	

Зависимость скорости реакции от температуры

емпература,	ния га	иальные зов в ре цей сме им рт. с	еагиру-	fo MM DT. CT.	v°, (мл С ₂ Н _в)-
Temm	C ₂ H ₄	C ₂ H ₀	H ₂	,	-4ac-1
	83,5	14,8 59,0 207,0 324,5 360,0 343,3	477,0 456,0 398,0 345,0 328,5 335,5	223 235 240 327 325 333	28,5 108,0 320,0 456,0 490,0 475,0

В табл. 6 представлена зависимость скорости реакции от температуры. Константы скорости, служащие для вычисления энергии активации, были получены по уравнению (17) для температур, при которых f° значительно меньше p, и по уравнению (18) для температур, при которых f° близко к p.

Вычисленные по уравнению (17) константы скорости приводят к значению кажущейся энергии активации в интервале температур 0—

[•] Вычислено по уравнению (16) с n = 0.2.

42°, равному 10,6 ккал. Эта величина близка к полученным ранее при исследовании гидрирования этилена на палладии: 10 ккал [1] и 10,7 ккал [18]. При помощи уравнения (18) из данных, приведенных в табл. 5, получаем, что в интервале температур $102-170^\circ$ кажущаяся энергия активации составляет 1,2 ккал, а в интервале $170-209^\circ$ она равна-1,26 ккал.

Обсуждение результатов

Вначале рассмотрим результаты, относящиеся к области температур от 0 до 40°. В этой области стационарное давление водорода на подающей стороне палладиевой мембраны в отсутствие потока водорода сквозь мембрану f° много меньше парциального давления водорода p в реагирующей смеси. Отсюда следует, что в условиях стационарно текущей реакции равновесие между адсорбированным атомным водородом на поверхности катализатора и газообразным водородом не устанавливается. Тем самым исключаются те истолкования кинетики реакции, которые используют предположение о существовании такого рода равновесия в ходе реакции. Величина $n \cong 0.5$, полученная для рассматриваемой области температур, не совместима с цепным механизмом реакции в обычном смысле (т. е. со средней длиной цепи больше одного звена). Значение $1<\nu'<3$ показывает, что в реакции принимают участие, вероятно, два и, во всяком случае, не меньше одного адсорбированного атома водорода при образовании одной молекулы этана. С другой стороны, пропорциональность между скоростью реакции и давлением водорода свидетельствует о том, что в реакцию вступает молекулярный водород. Это противоречие устраняется, если принять механизм реакции, предложенный Твиггом [19], для случая реакции на никеле. Этот механизм передается следующей схемой (скобками обозначены адсорбированные частицы):

$$C_{2}H_{4} \stackrel{1}{\rightleftharpoons} (C_{2}H_{4}),$$

$$(C_{2}H_{4}) + H_{2} \stackrel{3}{\rightleftharpoons} (C_{2}H_{5}) + (H),$$

$$(C_{2}H_{4}) + (H) \stackrel{5}{\rightleftharpoons} (C_{2}H_{5}),$$

$$(C_{2}H_{5}) + (H) \stackrel{7}{\rightleftharpoons} C_{2}H_{6}.$$
(19)

Суммарная реакция $C_2H_4+H_2=C_2H_6$ получается при сложения стадий 1, 3 и 7. Стадия 5 не играет роли в реакции гидрирования, она компенсируется стадией 6, протекающей с равной скоростью (в условиях, рассматриваемых Твиггом, т. е. при x=0). Эти стадии были введены в рассмотрение [19] для объяснения образования C_2H_6 при реакции C_2H_4 с D_2 на никеле. При этом допускается, что в области низких температур скорости стадий 5 и 3 подчиняются неравенству $v_5 \gg v_3$. Это предположение должно быть верно и для палладия, как показывают данные работы [1].

Условия стационарности количеств (H) и (C_2H_5) на поверхности при подаче H сквозь мембрану со скоростью x:

$$k_3\theta_1p + k_6\theta_3 + x = (k_4 + k_7)\theta_2\theta_3 + k_5\theta_1\theta_2,$$
 (20)

$$k_3\theta, p + k_6\theta_1\theta_2 = (k_4 + k_7)\theta_2\theta_3 + k_6\theta_3,$$
 (21)

где θ_1 , θ_2 и θ_3 — степени покрытия поверхности (C_2H_4), (H) и (C_2H_5), соответственно, приводят к выражению для скорости реакции

$$v = \frac{k_3 k_7}{k_4 + k_7} p \theta_1 + \frac{k_7 x}{2 (k_4 + k_7)}$$
 (22)

При x=0 уравнение (22) переходит в полученное Твиггом. Поскольку принимается, что $\theta_1 \cong 1$ (поверхность почти покрыта этиленом), кинетика реакции отвечает уравнению (17). Уравнение (22) показывает далее, что

$$n = \frac{k_7}{2(k_4 + k_7)} \tag{23}$$

По Твиггу при низких температурах $k_7 \gg k_4$. Это дает n = 1/2 в сог-

ласии с опытным результатом.

Для пахождения величины v' отвечающей схеме (19), примем во внимание, что согласно определению x^* — это то значение x, при котором для реакции (3) изменение свободной эпергии Гиббса $\Delta G=0$. В случае рассматриваемой схемы эта реакция осуществляется как сумма стадий 3 и 6, следовательно, при $x=x_1^*$

$$\Delta G_3 + \Delta G_6 = 0. \tag{24}$$

Так как, согласно теореме Хориути [20],

$$\Delta G_3 = RT \ln \frac{k_4 \theta_2 \theta_3}{k_3 \theta_1 p} \tag{25}$$

N

$$\Delta G_6 = RT \ln \frac{k_5 \theta_1 \theta_2}{k_6 \theta_3}, \tag{26}$$

TO

$$\theta_2^* = \left(\frac{k_3 k_6 p}{k_4 k_5}\right)^{1/2},\tag{27}$$

где θ_2^* — значение θ_2 при $x = x^*$.

Уравнение (27) совместно с уравнениями (20) и (21) дает

$$v' = \frac{x^*}{v^*} = 2 \frac{k_5 \theta_2^*}{k_5 p + k_5 \theta_2^*}.$$
 (28)

Этот результат можно представить также в следующей форме:

$$v' = 2 \frac{v_5}{v_2 + v_5},\tag{29}$$

где v_3 и v_5 — скорости стадий 3 и 5. Как указано выше, при низких температурах $v_5 \gg v_3$. Следовательно, v' должен равняться 2, что согла-

суется с нашим опытным результатом.

Переходим к обсуждению данных, относящихся к 176°. В отличие от низкотемпературной области, покрытие поверхности этиленом нужно считать теперь отвечающим области средних заполнений. Поэтому θ_1 приблизительно пропорционально $p_{C_2H_4}^{0.5}$, и мы приходим к кинетическому уравнению (18). Согласно Твиггу, в области высоких температур $k_4 \gg k_7$, следовательно, уравнение (23) дает $n \ll 1$, что согласуется с нашими опытными результатами. Для объяснения результата v' < 1, согласно уравнению (29), нужно принять, что в высокотемпературной области $v_3 > v_5$.

Поскольку при 176° поверхность не полностью покрыта этиленом, по-видимому, наряду со стадиями, содержащимися в схеме (19), нужно

учитывать стадии

$$H_2 \stackrel{8}{\underset{\circ}{\rightleftharpoons}} 2$$
 (H).

Это, однако, не влияет на полученные выводы. Действительно, в условиях определения v' стадии (8) и (9) должны протекать с равной скоростью и взаимно компенсироваться, так что уравнение (29) сохраняет силу. Легко видеть далее, что наличие стадий (8) и (9) может только

уменьшить величину п по сравнению со значением, найденным без учета этих стадий, следовательно, должно быть $n \ll 1$, наконец, так как $v_3 > v_{\rm s}$.

то стадии (8) и (9) не скажутся и на кинетике реакций.

Как показал Твигг [19], предложенный им механизм реакции объясняет изменение кажущейся энергии активации при переходе от области низких температур к области высоких температур. Таким образом, механизм реакции, отвечающий схеме (19), позволяет объяснить всю совокупность полученных в нашей работе результатов. Отдельные результаты допускают наряду с изложенным выше и другие объяспения. Так, Вагнер и Хауффе [2], получившие для гидрирования С2Н на палладии при 160° величину $\mathbf{v}'=0.5$, истолковали результат $\mathbf{v}'<2$ при помощи цепной схемы процесса. Однако механизм, предложенный Вагнером и Хауффе, не согласуется с кинетикой реакции, а именно, с первым порядком по водороду.

Выволы

Разработаны основы метода исследования механизма каталитических реакций с участием водорода, использующего способность палладия пропускать водород в атомной форме. Реакция осуществляется в стационарных условиях на поверхности палладиевой мембраны. Определяется взаимодействие процессов перетекания водорода сквозь мембрану и реакции. Метод позволяет непосредственно определить величину п, являющуюся длиной цепи в случае цепного механизма реакции, и найти средний расход адсорбированных атомов водорода у на 1 моле-

кулу продукта реакции.

Указанным методом исследовано гидрирование этилена. Когда реакция проводится при 0-42°, стационарный химический потенциал адсорбированного на катализирующей поверхности водорода μ_s оказывается существенно меньшим, чем химический потенциал водорода ред в прилегающей газовой фазе. Скорость реакции $v=kp_{\rm H}$,, энергия активации 176° $\mu_s \simeq \mu_g$ E = 10,6 ккал. При 20° $n \simeq 0,5$, 1 < v' < 3. При $v = k p_{\rm H,p} p_{\rm C,H,}^{0.5}$, $n \simeq 0.1$, v' < 0.3. В интервале $102-209^{\circ}$ Е изменяется от 1,2 до—1,26 ккал. Полученные результаты объяснены на основе механизма реакции, предложенного Твиггом:

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова Москва

Поступила 3.11.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. П. Добычин и А. Ф. Фрост, Ж. физ. химин, 7, 742, 1936.
2. С. Wagner, К. Hauffe, Z. Elektrochem., 45, 409, 1939.
3. Т. В. Flanagan, В. S. Rabinovitch, J. Phys. Chem., 60, 724, 730, 1956; J. Phys. Chem., 61, 664, 1957.
4. В. Б. Казанский, Дис., МГУ им. М. В. Ломоносова, Хим. фак., М., 1958.
5. G. С. Воп d, Quart. Rev., VIII, № 3, 279, 1954.
6. D. D. Eley, Catalysis, v. III, chapt. II, Reinhold Publishing Corporation, New York 4955.

York, 1955. 7. М. И. Темкин и Л. О. Апельбаум, Сб. «Проблемы физической химии»,

М. И. Темкини Л. О. Апельбаум, Сб. «Проблемы физической химии», вып. 1, Госхимиздат. М., 1958, стр. 94.
 А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 31, 1875, 1957.
 Н. А. Тау Гог, N. Тhon, J. Amer. Chem. Soc., 74, 4169, 1952; J. Amer. Chem. Soc., 75, 2747, 1953.
 Н. Н. Семенов, Успехи химии, 20, 673, 1951.
 Н. Н. Семенов, В. В. Воеводский, Сб. «Гетерогенный катализ в химической промышленности», Госхимиздат, М., 1955, стр. 233.
 Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1954.
 В. В. Воеводский, Ф. Ф. Волькенштейн, Н. Н. Семенов, Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд-во АН СССР, М., 1955.

14. Сб. «Аналитический контроль производства в азотной промышленности», вып. 1,

Госхимиздат, М., 1956, стр. 41. 15. J. Foss, H. Eyring, J. Phys. Chem., 62, 103, 1958. 16. A. W. Francis, S. J. Lukasiewicz, Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed., 16. А. W. Frances, 17, 703, 1945. 17, 703, 1945. 17. Н. А. Груздева. Заводск. лаборатория, 15, 1247, 1949. 18. О. Веск, Rev. Mod. Physics, 17, 61, 1945; Discuss. Faraday Soc., № 8, 118, 1950.

19. G. H. Twigg, Discuss. Faraday Soc., № 8, 152, 1950. 20. J. Horiuti, J. Res. Inst, Catalysis. Hokkaido Univ., 5, 1, 1957; Ю. Хориути, Сб. «Проблемы физической химии», вып. 2, Госхимиздат, М., 1960.

ON THE MECHANISM, OF CATALYTIC HYDROGENATION OF ETHYLENE ON PALLADIUM

L. O. Apel'baum and M. I. Temkin (Moscow)

Summary

A new method is developed for elucidation of the mechanism of catalytic reactions in which hydrogen is consumed or liberated. The method is based on the permeability of palladium for hydrogen. The reaction is carried out in a circulation-flow system on the surface of palladium membrane. The mutual influence is observed of the surface reaction and the hydrogen flow through the membrane. The method permits the determination of the value of n - which is the mean chain length, if there is a chain reaction, and the value of v' — which is the mean expenditure of absorbed hydrogen atoms per molecule of the reaction product.

The hydrogenation of ethylene was investigated. In the range 0-42° C the stationary chemical potential of adsorbed hydrogen atoms at the catalyst surface μ_s is substantially lower than the chemical potential of hydrogen in the gase phase μ_g . At these temperatures the rate of the reaction $v = kp_{\rm H_2}$ and the activation energy E is 10.6 kcal; at 20° C $n \simeq 0.5$; 1 < v' < 3.

At 176° $\mu_s \simeq \mu_g$, $v = k' p_{H_s} p_{G,H_s}^{0.5}$ n = 0.1, v' < 0.3. In the range 102—209° E changes from 1,2 kcal to - 1,26 kcal.

The results are explained assuming the mechanism suggested by Twigg for the same reaction on nickel.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ХРОМА К СПЛАВНОМУ НИКЕЛЕВОМУ КАТАЛИЗАТОРУ НА СКОРОСТЬ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА В МОЛЕКУЛЯРНОМ АЗОТЕ.

Г. К. Боресков и А. И. Горбунов

Реакции гомомолекулярного изотопного обмена широко используются при изучении поверхностного взаимодействия газов с твердыми католизаторами. В настоящей работы мы применили реакцию $N^{14}N^{15}N^{15} \rightleftharpoons 2N^{14}N^{15}$ для исследования природы хемосорбированного состояния азота на металлических никелевых сплавных катализаторах, промоти-

рованных хромом.

На пленках никеля [1] азот не хемосорбируется в интервале от 0 до —183°. В случае восстановленного (из окисла) никеля были обнаружены два типа хемосорбции [2]: при —195° — слабая адсорбция, для которой покрытие в расчете на молекулярную форму азота составляет 30%; в области 250—300° и давлении 52 мм рт. ст. — начало более прочной хемосорбции, при которой для 330° покрытие (в расчете на молекулярную адсорбцию) равно 5%. Изобары адсорбции при высоких температурах указывают на увеличение покрытия с ростом температуры. Слабо связанный азот, в отличие от физически адсорбированного азота, практически не откачивается при —78° и лишь при комнатной температуре снимается.

Ранее [3] было показано, что сплавной (скелетный) никелевый катализатор обладает высокой удельной активностью в реакции гомомолекулярного изотопного обмена азота и, кроме того, поглощает значительные количества азота при 500—450° даже при давлении 5 мм рт. ст.

Реакция изотопного обмена в молекулярном азоте может протекать либо через взаимодействие хемосорбированного атома с молекулярным азотом, либо по адсорбционно-десорбционному механизму, когда за диссоциативной адсорбцией следует рекомбинация атомов на поверхности и десорбция молекул. В этих случаях обмен указывает на присутствие хемосорбированных атомов азота. Следует учитывать и возможность протекания обмена без участия адсорбированных атомов по ассоциативному механизму, путем перегруппировки связей в комплексе, содержащем две адсорбированные молекулы [4].

С целью выяспения природы хемосорбированного состояния азота на никеле в настоящей работе были исследованы изотопный обмен и процесс поглощения азота на скелетном никелевом катализаторе с добавками хрома; полученные результаты сопоставлены с данными по син-

тезу аммиака.

Экспериментальная часть

Исходные сплавы (50 вес. % Ni, остальное Al), содержащие хром в количестве 5, 2 и 0 вес. %, после дробления, выщелачивания и соответствующей отмывки от щелочи, были испытапы в реакции изотопного обмена по методике [3], которая позволяла одновременно следить за поглощением азота.

 Таблица 6,3 6 4ac (450-500°) H 5 4ac (400°) 2,3 Удельная каталитическая активность скелетного никелевого катализатора $(2\%~{\rm Cr}),~k(p,~t),~cm^pm^2\cdot ac$ 5 час (350-400°) 4,3 9ac (450-500°) 5,0.10-3 Время восстановследован образец с вернами 1—0,5 мм (табл. 1, образец второй) Заметим, что выщелачивание сплавов проводили на 40—50%, контролируя по количеству выделившегося водорода.

Удельную константу скорости обмена (каталитическая ность) рассчитывали по уравнению [5, 3], описывающему гомомолекулярный изотопный обмен, причем для стационарных условий (постоянное давление в реакционном контуре) использовали интегральную форму, а в случае значительпоглощения азота, когда давление в контуре падало со вре-(нестационарное ние), — дифференциальную форму уравнения. Ниже приводится личина активности $k(p, t) c M^3/M^2$. при соответствующем давлеазота р мм рт. ст. и температуре t. Скорость поглощения азота определяли по изменению давления.

Катализатор без хрома был исследован как в стационарном состоянии (результаты работы [3]), так и в условиях, когда из-за поглощения азота давление очень быстро падало.

На образце с 5% Ст обмен изучен только в нестационарном состоянии.

Для образцов с 2% Сг благоиспользованию небольших катализатора навесок получены данные по обмену практически в стационарных условиях, в особенности это справедливо для области низких температур, когда поглощение было незначительным. табл. 1 приведены удельные активности для этого катализатора, все результаты указаны в той последовательности, как они были лучены. Поскольку, как это людалось на всех образцах катализатора, летного по поглощения азота активность возрастала, то для каждого дается начальная и конечная тивность. Удельные активности при 350 и 400° (табл. 1) в начале и конце опыта практически падают. Равенство активностей на образцах с разными размерами

Таблица 2

Кинетические характеристики изотопного обмена в молекулярном азоте на сплавном никелевом катализаторе

Содержание хрома в образце, вес. %	S _{уд} , м²/г	Е, ккал'моль	Порядок реакции п	Антивность к (4,5 мм рт. ст., 500°) см ² /м ² -час			
0 2 (первый образец) 5	10 24,8 10	23 * 22,6 19—26	0,8* 0,8	2,5·10 ⁻³ * 1,1·10 ⁻² 2,6·10 ⁻³			

Из работы [3].

зерен (первый и второй образцы) указывает на отсутствие диффузионного торможения в условиях протекания реакции.

Для расчета энергии активации использованы конечные активности, которые хорошо укладываются на прямую $\lg k - 1/T$ (рис. 1) в большом

интервале температур. Это, вероятно, говорит о том, что катализатор в конце каждого опыта (даже при 500°) находился практически в стационарном состоянии.

Рис. 1. Удельная активность скелетного никелевого катализатора (2% Сг) в зависимости от температуры: 1 — образец первый, 2 образец второй

Энергия активации E=22.6 ккал/моль и порядок реакции n=0.8для этого катализатора оказались практически такими же, как на образце без хрома, исследованном в стационарном состоянии [3].

Для катализатора с 5% Ст не удалось точно определить энергию активации, но из экспериментальных данных следует, что величина ее должна лежать в интервале 19-26 ккал/моль. Порядок реакции обмена не установили из-за сильного поглощения азота.

В табл. 2 сопоставлены данные по обмену для сплавных никелевых

катализаторов, содержащих разные количества хрома.

Изотопный обмен на катализаторах без хрома и с 5% хрома проводили с большими навесками образцов, поэтому на них оказалось также возможным одновременно контролировать скорость поглощения азота.

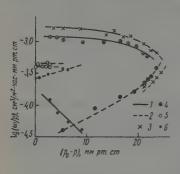
Ниже рассматриваются некоторые результаты таких опытов.

На рис. 2 и 3 приведены скорости обмена и поглощения азота в зависимости от количества поглощенного азота (p_0-p) , где p_0 — начальное давление в данном опыте. Чтобы учесть влияние давления, принимали скорости обоих процессов пропорциональными давлению в первой степени; поэтому на оси ординат отложена величина lg ω/p, где ω скорость обмена или поглощения, а р — давление в соответствующий момент времени.

Опыты (рис 2), относящиеся к напускам газа Ia и Ib, отличаются только тем, что после напуска Іа катализатор снова обрабатывали водородом при 500° в течение нескольких часов и откачивали до высокого

вакуума, после чего следовал напуск Іб.

Обычно после каждого опыта азот откачивали из реакционного контура по возможности быстро до остаточного давления 0,1 мм рт. ст., при этом нельзя было оценить количество азота, откаченного с катализатора. По этой причине лишь при первых напусках газа, т. е. при напуске на восстановленный и обезгаженный до высокого вакуума катализатор, можно установить зависимость скоростей обмена и поглощения



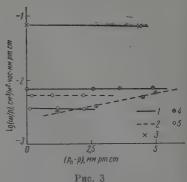


Рис. 2

000 ...

Рис. 2. Скорости изотоплого обмена и поглощения азота при 500° на скелетном никелевом катализаторе (без хрома): I — поглощение, 2 — изотопный обмен; 3 — Ia папуск, 4 — I6 папуск, 5 — IV напуск, 6 — образец практически насыщен азотом

Рис. 3. Скорости изотопного обмена и поглощения азота при 500° на скелетном никелевом катализаторе (5% хрома): 1 — поглощение, 2 — изотопный обмен, 3 — 1 напуск, 4 — II напуск, 5 — IV (папуск

от абсолютного содержания азота в образце. Перед всеми другими напусками в испытанных образцах (рис. 2 и рис. 3) уже оставалось неопределенное количество азота, поэтому (p_0-p) во всех других опытах, кроме I напуска, не характеризует общее содержание азота в катализаторе, а дает лишь количество поглощенного азота при данном напуске в соответствующий момент времени.

Обсуждение результатов

Как видно из табл. 2, добавки хрома в скелетном никелевом катализаторе значительно повышают его удельную активность в отношении изотопного обмена. Образец с 5% хрома примерно на порядок более активен, чем катализатор без хрома. Это различие может оказаться еще большим, если катализатор с 5% хрома будет испытан так же, как и образец без хрома, в стационарном состоянии.

Этот эффект обусловлен изменением величины предэкспоненциального множителя, так как энергия активации и порядок реакции обмена остаются практически неизменными при введении хрома (образец с 2% хрома).

Сильное промотирующее действие хрома было обнаружено и в реакции синтеза аммиака. Образец с 5% хрома, испытанный в проточной установке при 500° и давлении 300 $am_{\rm m}*$, оказался активнее образца без хрома: при равных загрузках катализатора $2~cm^3$ (3,4 e, удельная поверхность образцов одинаковая) и объемной скорости $3000~{\rm vac.}^{-1}$ выход аммиака равен 0,47 и 1,95%, соответственно, для образца без хрома и с хромом.

Параллелизм в промотирующем действии добавок хрома на реакции изотопного обмена и синтеза аммиака указывает на то, что оба процесса протекают через общую промежуточную форму взаимодействия азота с катализатором, образованию которой благоприятствует введение в

^{*} Исследованы в ГИАП В. Д. Лившиц в лаборатории И. П. Сидорова.

катализатор хрома. Вместе с тем, лимитирующие стадии этих реакций должны быть различны, так как абсолютные скорости и энергии активации обеих реакций существенно отличаются.

На скелетном никеле (без хрома) изотопный обмен при 450° протекает в 16 раз быстрее синтеза [3], а энергия активации реакции синтеза аммиака, составляющая 31—39 ккал/моль, превышает энергию актива-

ции обмена (23 ккал/моль).

Добавка хрома к скелетному катализатору ускоряет процесс поглощения азота. Так, начальная скорость поглощения на образце с 5%хрома в 45 раз больше, чем на образце без хрома (I напуск, рис. 2 и рис. 3).

Результаты, приведенные на рис. 2, убедительно показывают, что скорость поглощения падает, а скорость обмена сильно возрастает по мере насыщения катализатора азотом, причем величина последней приближается к значению начальной скорости поглощения. Как видно из рис. 2, в первом напуске в начальный момент скорость обмена в 50 раз меньше скорости поглощения, в IV напуске скорости процессов сравниваются, а на катализаторе, практически насыщенном азотом, обмен протекает быстрее поглощения.

Процесс поглощения азота характерен для скелетного никелевого катализатора, содержащего остатки невыщелоченного сплава, а не для металлического никеля. Это следует из того, что на никель-хромовом катализаторе, полученном восстановлением закиси никеля, нанесенной на окись хрома, поглощения азота не обнаружено, хотя поверхность никеля в этом катализаторе весьма значительна. Удельные же активности скелетного никеля без хрома (в стационарном состоянии) и никель-хромового в реакции изотопного обмена оказались одинаковыми, а энергии активации практически совпали [3].

Для выяснения природы промежуточной формы связи с никелевым катализатором особенно существенно, что синтез аммиака протекает с более высокой энергией активации и меньшей скоростью по сравнению

с изотопным обменом в молекулярном азоте.

Пониженную скорость синтеза аммиака можно было бы объяснить, если принять, что лимитирующей стадией синтеза является гидрирование хемосорбированного азота, а скорость обмена равна скорости адсорбции (десорбции) азота. Это предположение встречает, однако, серьезные затруднения. Как было показано нами ранее [9], на железных катализаторах синтез аммиака и изотопный обмен протекают с близкими скоростями, что свидетельствует о том, что синтез аммиака лимитируется стадией хемосорбции азота, а не гидрированием. Мало вероятно, что при переходе к никелевым катализаторам, отличающимся высокой активностью в отношении процессов гидрирования, лимитирующей стадией может оказаться гидрирование адсорбированного азота. Не согласуется это и с экспериментальными данными [6] по гидрированию на железном и никелевом катализаторах азота, химически связываемого при разложении синильной кислоты [6]. Гидрирование такого азота на никеле заканчивалось при более низкой температуре, чем на железе. Это заставляет предположить, что скорость реакции синтеза аммиака определяется взаимодействием азота с катализатором, при котором образуется промежуточная форма хемосорбированного азота, необходимая для изотопного обмена.

К сожалению, пока отсутствуют сколько-нибудь надежные данные о формах хемосорбции азота. Кратность связи в молекуле азота делает вероятной хемосорбцию в форме молекул. Возможные формы связи азота с катализатором как в виде молекул, так и атомов схематично показаны ниже:

Если форма III — общая для рассматриваемых реакций, то меньшую скорость синтеза по сравнению с изотопным обменом можно объяснить, если принять, что обменная реакция протекает по цепному механизму через взаимодействие хемосорбированного атома с молекулярным азотом, а синтез аммиака лимитируется диссоциативной хемосорбцией азота. Однако это противоречит опыту с никель-хромовым катализатором, в котором одновременно измеренные при 500° начальная скорость адсорбции азота и скорость изотопного обмена (в стационарном состоянии) оказались одинаковыми. Отметим, что покрытия поверхности хемосорбированным азотом составляли небольшую величину ($\theta \simeq 0.01$). вследствие чего некоторое различие в заполнениях поверхности при измерении адсорбции и в условиях изотопного обмена не может привести к заметной отможе при сопоставлении скоростей. Поэтому остается предположить, что азот, хемосорбированный в форме I или II, являющейся общей для обеих реакций, для участия в синтезе аммиака должен перейти в другую форму хемосорбции. Этот переход и является лимитирующей стадией реакции синтеза аммиака, в соответствии, например, со следующей схемой:

Поскольку изотопный обмен в молекулярном азоте протекает значительно быстрее синтеза аммиака, необходимо допустить, что он не требует перехода ко второй форме хемосорбции (III). Опыт с никель-хромовым катализатором показывает, что скорость изотопного обмена равна скорости адсорбции (десорбции) в форме II, а следовательно, перегрупнировка связей между атомами адсорбированных молекул азота является быстрым процессом.

Поглощение азота на скелетном катализаторе — это побочный процесс, непосредственно не связанный с изотопным обменом и синтезом аммиака. Совпадение удельных активностей скелетного и никель-хромового катализаторов указывает на отсутствие какого-либо влияния

поглощенного азота на активность.

Промотирующее действие небольших количеств хрома скорее всего обусловлено присутствием его в фазе металлического никеля, образующейся [7] при выщелачивании и являющейся собственно катализатором. К сожалению, в литературе отсутствуют сведения — в каком состоянии находится хром в катализаторе после выщелачивания. Присутствие хрома в фазе металлического никеля, даже в количестве 10%, как это показано методом рентгеновской спектроскопии [8], существенно влияет на электронную структуру никеля.

Выводы

1. Добавки хрома к скелетному никелевому катализатору оказывают сильное промотирующее действие на процессы изотопного обмена в молекулярном азоте, поглощения азота п синтеза аммиака.

2. На скелетном никелевом катализаторе скорость изотопного обмена в молекулярном азоте значительно превышает скорость синтеза ам-

миака.

Энергия активации изотопного обмена на катализаторах с различным содержанием хрома одинакова и составляет $\sim 23~\kappa \kappa a \jmath/моль$. Энергия активации реакции синтеза аммиака значительно выше.

3. Реакции изотопного обмена и синтеза аммиака протекают через

общее промежуточное соединение азота с катализатором, но лимитирующие стадии этих реакций не совпадают. Обсуждены наиболее вероятные схемы механизма.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова Московский химико-технологический институт им. Л. И. Менделеева

Поступила 3.II.1960

ЛИТЕРАТУРА

Б. Трепнел, Хемосорбция, Изд. иностр. лит., М., 1958, 247.
 R. J. Kokes a. P. H. Emmett, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2082, 1958.
 А. И. Горбунов и Г. К. Боресков, Докл. на конференции по физике и химии катализа, Изд-во АН СССР, М., 1958.

4. С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, 9, 20, 1957. 5. М. А. Авдеенко, Г. К. Боресков и М. Г. Слинько, Проблемы кинетики и катализа, 9, 61, 1957.

 M. d'Hont et J. C. Jungers, Bull. Soc. chim. belges, 58, 450, 1949.
 F. F. Уразов, Л. М. Кефели и С. Л. Лельчук, Докл. АН СССР, 55, 513, 1947.
 C. М. Каральник, Изв. АН СССР. Сер. физ., 20, 814, 1956.
 F. К. Боресков, А. И. Горбунов и О. Л. Масанов, Докл. AH CCCP, 123, 90, 1958.

EFFECT OF CHROMIUM ADDITIONS TO A NICKEL SKELETON CATALYST ON THE RATE OF ISOTOPIC EXCHANGE IN MOLECULAR NITROGEN

G. K. Boreskov and A.I. Gorbunov (Moscow)

Summary

The addition of chromium to a nickel skeleton catalyst exerts a strong promoter influence on isotopic exchange in molecular nitrogen, sorption of nitrogen and synthesis of ammonia. The rate of isotopic exchange in mulecular nitrogen on the nickel skeleton catalyst considerably exceeds that of ammonia synthesis. The activation energy of isotopic exchange equal to 23 kcal/mole is the same for catalysts with varying amounts of chromium. The activation energy of ammonia synthesis greatly exceeds this value. Isotopic exchange and ammonia synthesis take place through the same intermediate nitrogencatalyst compound, but the rate determining stages of these reactions does not coincide. The most probable reaction mechanisms have been discussed.

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ОЗОНА

ІІІ. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭЛЕКТРОДОВ ОЗОНАТОРА НА СИНТЕЗ ОЗОНА

Ю. В. Филиппов и Н. И. Кобозев

При разряде в озонаторах, особенно на повышенных частотах, выделяются значительные количества энергии, которая отводится через стенки электродов озонатора, вызывая повышение температуры как газа в разрядном промежутке, так и самих электродов. Поэтому температура электродов озонатора и их охлаждение играют существенную электросинтезе озона. Особенно важно охлаждение электродов при получении значительных (порядка 10-20 объемн. %) концентраций озона.

Литературные данные по этому вопросу немногочислениы и касаются главным об-разом опытов, проведенных либо в статических условиях, либо при какой-либо одной разом опытов, проведенных люб в тагаческих условиях, япов ври каком-люб однос скорости протока газа через озонатор. Кроме того, они иногда противоречивы. Исследования большиниства авторов [1,2,3,4] показали, что концентрация озона растет с понижением температуры. Бейль [1], исследовавший влияние температуры на синтез озона в интервале от—73 до 170°, нашел, что равновесная концентрация озона падает примерно в линейной зависимости с ростом температуры. Опыты Ладенбурга [2] подтвердили эти данные. В этих опытах концентрация озона увеличилась с 4,5 до 10,8% при уменьшении температуры от 30 до 0°.
Влияние температуры на образование озона в высокочастотном разряде исследовал Кесснер [3]. Осповной вывод из его работы — повышение концентрации и энергети-

ческого выхода озона при понижении температуры.

Торп и Армстронг [4] тоже нашли, что при снижении температуры с 20 до — 55° выход озона повышается в три раза. К противоположным выводам пришли Варбург и Лейтхаузер [5], которые утверждают, что концентрация озона растет с повышением температуры. Этот результат связан, по-видимому, с ошибками в проведении опытов. Источники подобных ошибок можно видеть на примере работы Н. Пушина и А. Каухчевой [6], которые пришли к выводу о наличии максимума выхода озона при температуре 28°. Авторы допустили отнови как в конструкции озонатора, так и в методике проведения опытов. Впутренний электрод озонатора не охлаждался и не термостатировался, что безусловно искажало результаты опытов. Сравнение выходов озона при различных температурах производилось при одной концентрации озона, что можно было достичь лишь при разных скоростях потока кислорода, т. е. при различных кинетических режимах работы озонатора. Отсутствие кинетической обработки опытных данных привело авторов к ошибочным выводам.

Девинс [7] исследовал влияние температуры на равновесную концентрацию озона

и нашел, что она сипжается с повышением температуры. На основании опытных данных он также рассчитал эпергию активации некоторых элементарных процессов, игра-

ющих, по его мнению, основную роль в образовании и разложении озона.

Экспериментальная часть

Методика. Установка, на которой проводились опыты, аналогична описанным ранее [8,9] и отличается лишь конструкцией системы охлаждения и термостатирования электродов озонатора (рис. 1). Она состоит из двух электрически изолированных частей, служащих для раздельного охлаждения впутреннего и внешнего электродов. Каждая часть включает в себя: холодильник 1, 6 в виде спирали, помещенной в дьюаровский сосуд, наполненный смесью ацетона и твердой углекислоты и укрепленный для регулировки температуры на винтовом подъемнике; циркуляционный насос 2,5 и спиртовой термометр 3,4.

Охладительная система внутреннего электрода, находившегося под высоким напряжением, выполнена таким образом, что все се детали электрически изолированы от земли. Вращение насоса 2 также производится через специальный изолированный привод. В качестве охладительного агента использовался 96%-цый этиловый спирт. Для повышения электропроводности спирта, особенно при низких температурах к нему добавляется небольшое количество соляной кислоты. Все детали охладительной системы и реактор теплоизолированы асбестом. Конструкция озонатора была описана ранее [8, 9]. Озонатор имел следующие размеры: внешний электрод — наружный диа-метр 41,9 мм, внутренний диаметр 39,7 мм; внутренний электрод — наружный диаметр 35,8 мм, внутренний диаметр 33 мм; ширина разрядного промежутка 1,95 мм; длина зоны разряда 350 мм.

Все опыты проводились при давлении кислорода 770 мм рт. ст. и частоте тока 1500

пер. сек.

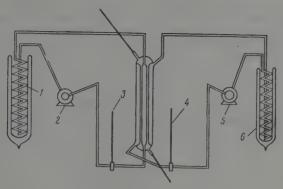


Рис. 1. Схема системы охлаждения электродов озонатора

При всех температурах, кроме — 40°, напряжение на реакторе равнялось 7800 с. Прн—40°, в связи с значительным падением силы тока, пришлось повысить напряжение до 8800 в. Сила тока в разных опытах менялась с изменением температуры и скорости потока газа через реактор. Непостоянство силы тока связано с изменением состава газа при образовании озона [10]. Электрические режимы работы озонатора приведены в табл. 1

Были проведены опыты при температурах: -40; -20; -10; 0; 10 и 20°. При всех температурах (кроме 20°) опыты проводились при изменении скорости потока кислорода через озонатор от 10 до 125 л/час. При 20° была определена только равновесная концентрация озона.

Таблица 1

n/час	—40°		20°		10°		0°		10°			20°						
	v	I	U	V	I	U	v	I	U	V	I_i	U	V	I	U	V	I	U
10 20 30 50 80 125	8,8 8,8 8,8 8,8	42 	236	7,8 -7,8 7,8 7,8*	30 	139 157 172 180	7,8 - 7,8** 7,8 7,8	37 	175 187 189	7,8 7,8 7,8 7,8 7,8	36 	180 186	7,8 7,8	43	180 183 183 187 189 191	7,8	48 —	191

^{*} Опыт проводился при $v{=}79$ л/час. ** Опыт проводился при $v{=}29$ л/час. *** Опыт проводился при $v{=}9$ л/час.

Обсуждение результатов

Результаты опытов приведены на рис. 2 в виде кривых зависимости концентрации озона от отношения объема разрядной зоны озонатора Fк объемной скорости потока газа v. В простейшем случае [11] это отношение можно считать временем пребывания реагирующего газа в зоне разряда. Сопоставление кривых показывает, что температура оказывает значительное влияние на концентрацию озона только при сравнительно больших значениях F/v. При уменьшении F/v влияние температуры падает. Начиная со значения F/v, примерно равного 2 сек., температура практически уже не влияет на концентрацию озона. Найденные законо-

мерности позволяют определить условия, при которых возможно получение в озонаторах повышенных концентраций озона. Для этого необходимо охлаждение электродов до низкой температуры и проведение синтеза при сравнительно большом значении фактора U/v. При соблюдении этих условий в наших опытах удалось получить довольно значительную концентрацию озона в 16 объемн. %.

К этому же выводу можно прийти, если рассчитать кинетические константы образования и разложения озона в разряде. Константы могут быть рассчитаны по уравнению С. С. Васильева, Н. И. Кобозева и Е. Н. Еремина [12] для первого порядка как реакции разложения, так

и реакции образования озона:

$$k_0 + k_1 = \frac{v}{U} \ln \frac{x_p}{x_p - x}, \quad k_0 = \frac{x_p (k_0 + k_1)}{a},$$
 (4)

где k_0 — константа образования озона; k_1 — константа разложения озона; a — начальная концентрация кислорода; x_p — равновесная концентрация озона при данном U/v; v — объемная скорость потока кислорода; U — активная мощность разряда.

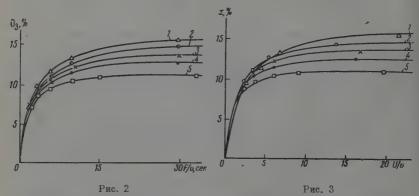


Рис. 2. Зависимость концентрации озона от отношения объема разрядной воны озонатора и объемной скорости потока газа при различных температурах: $1-40^\circ$; $2-20^\circ$; $3-10^\circ$; $4-0^\circ$; $5-10^\circ$

Рис. 3. Зависимость концентрации озона от величины фактора U/v при различных температурах: $I--40^\circ;\ 2--20^\circ;\ 3--10^\circ;\ 4-0^\circ;\ 4-0^\circ;\ 5-10^\circ$

Для расчета кинетических констант по уравнениям (1) необходимо знать активную мощность разряда. Активная мощность рассчитывалась теоретически [13], причем для определения напряжения горения разряда $V_{\rm r}$ были использованы значения силы тока и напряжения, при которых проводились опыты. Рассчитанные активные мощности для каждого опыта приведены в табл. 1. На рис. 3 изображены кинетические кривые синтеза озона в зависимости от величины фактора U/v. Они несколько отличаются от кривых на рис. 2. Различие наблюдается главным образом для кривой, соответствующей температуре— 40° , и связано, по-видимому, с изменением режима работы озонатора в этом случае (повышенная мощность разряда).

Расчет кинетических констант показывает, что значение $k_0 + k_1$ не остается постоянным для каждой кинетической кривой, а увеличивается с ростом v. Это связано с влиянием на кинетику синтеза озона диф-

фузии озона вдоль потока [14].

Истинное значение k_1 можно было бы определить путем экстраполяции к $v \to \infty$. Однако полученные данные не позволяют провести такую

Таблипа 2

х _р , объеми. %	ko cp.	kiep, to,	с ж _р , объеми. %		Kicp,
-40 15,8 -20 14,7 -10 13,4	0,0468 0,0612 0,0601	0,248 0,354 0,389	0 12,5 0 10,9 0 9,4	0,0620 0,0617	0,433 0,504 0,563

экстраполяцию достаточно точно. Поэтому для дальнейших расчетов

мы использовали средние значения констант.

Сравнение средних значений кинетических констант для различных температур (табл. 2) показывает, что температура влияет только на константу разложения озона, которая увеличивается с ростом температуры. Константа образования озона не меняется сколько-нибудь закономерно при изменении температуры.

На рис. 4 приведена зависимость $\lg k_1$ от 1/T. Значение k_1 для 20° вычислено по равновесной концентрации и среднему (для всех темпера-

тур) значению константы k_0 . Зависимость $\lg k_1$ от 1/T имеет линейный характер, т. е. выполняется закон Аррениуса. Вычисленная из наклона прямой величина энергии активации равна $1800 \ \kappa a_0/mons^*$.

Такое малое значение энергии активации указывает на то, что разложение озона в озонаторе идет не термическим путем. Для термического разложения озона характерно большее значение энергии активации. Так, например, Клемент [15] нашел, что энергия активации термического распада озона равна 5700 кал/моль.

Напротив, малые значения энергии активации характерны для фотохимических реакций. Это можно объяснить тем, что при фотохимических процессах основная доля энергии активации вносится

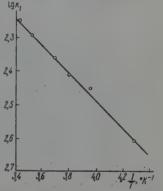


Рис. 4. Зависимость $\lg k_1$ от 1/T

поглощением кванта света —процессом, не зависящим от температуры. Доля же термической энергии в общей энергии активации незначительна, поэтому температурные коэффициенты малы. В разряде основная доля энергии активации может черпаться за счет возбуждения молекул при столкновении с электронами. И в этом случае температурные коэффициенты реакций должны быть малы.

Второй причиной малого значения энергии активации реакции разложения озона в разряде может явиться решающая роль процессов диффузии. Как известно, диффузионные процессы также обладают сравнительно малыми температурными коэффициентами. Эти процессы при реакциях в узком разрядном промежутке могут играть большую роль.

Выбор между двумя возможными причинами малого значения энергии активации реакции разложения озона можно сделать только на основе детального изучения механизма электросинтеза озона, выяснения характера и роли элементарных процессов. Сказанное о константе разложения озона относится также и к константе его образования, которая, как отмечалось выше, в пределах ошибок опыта вообще не зависит от температуры. Это безусловно является еще одним доказательством нетермического характера активации химических реакций в электрических разрядах [16].

^{*} Ранее [17] нами приводилось значение энергии активации 1700 кал/моль. Новое значение получено после уточнения активной мощности разряда.

Выводы

- 1. Экспериментально изучено влияние температуры электродов озонатора на электросинтез озона в интервале температур от -40 до 20° при изменении скорости потока кислорода через озонатор от 10 до 125 л/час.
- 2. Опытные данные и расчет кинетических констант показывают, что температура влияет только на скорость реакции разложения озона. Скорость реакции образования озона практически не зависит от темпе-

3. Зависимость константы разложения озона от температуры подчиняется закону Аррениуса. Величина энергии активации этого процесса

оказалась равной 1800 кал/моль.

4. Независимость скорости реакции образования озона от температуры и малое значение энергии активации реакции его разложения говорят о нетермическом характере протекания этих процессов.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 4.11.1960

ЛИТЕРАТУРА

- A. Beill, Monatsh. Chem., 14, 71, 1893.
- 2. A. Ladenburg, Ber., 34, 3849, 1901. 3. G. Kassener, Diss., Berlin, 1936.

23. G. Kassener, Diss., Berlin, 1936.
4. C. Thorp, Armstrong. Frontier, 9, 3, 1946.
5. E. Warburg u. Leithauser. Ann. phys., 20, 751, 1906; 28, 32, 1908.
6. H. Пушин, М. Каухчева, ЖРФХО, 46, 576, 1914,
7. I. Devins, J. Elektrochem. Soc., 103, 400, 1956.

- 10, 619, 1936. 13. Ю. М. Емельянов, Ю. В. Филиппов, Ж. физ. химии, 33, 1042, 1959. 14. Ю. В. Филиппов, Ю. М. Емельянов, Ж. физ. химии, 35, 407, 1961.

15. G. Clement, Ann. phys., 13, 17, 1904. 16. Н. И. Кобозев, С. С. Васильев, Е. Н. Еремин, Ж. физ. химии, 10, 543, 1937; 11, 45, 1938.

17. Ю. В. Филиппов, Вестн. Московск. ун-та, № 4, 153, 1959,

ELECTROSYNTHESIS OF OZONE.

41 AFFECT OF ELECTRODE TEMPERATURE OF THE OZONIZER ON THE SYNTHESIS OF OZONE

Yu. V. Filippov and Ni. I. Kobozev (Moscow)

Summary

The effect of electrode temperature of an ozonizer on the electrosynthesis of ozone within the limits -40 to $+20^{\circ}$ has been investigated for various rates of flow of oxygen. It has been found that temperature affects only the rate of ozone decomposition, ozone formation being practically temperature-independent. The activation energy of ozone decomposition was found to be 1800 cal/mole.

ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ В УСЛОВИЯХ ЧИСТО КОНВЕКТИВНОЙ ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ

А. Г. Мержанов, В. В. Барзыкин, В. Г. Абрамов и Ф. И. Дубовицкий

В процессах теплового взрыва механизм передачи тепла из реакционной зоны в окружающую среду играет важную роль. Как показал Д. А. Франк-Каменецкий [1], при тепловом взрыве горючих смесей в газовой фазе в обычных условиях эксперимента (малые размеры сосуда и небольшие давления) конвекцией можно пренебречь и считать, что тепло передается чисто кондуктивно. В жидких и расплавленных взрывчатых веществах (ВВ) картина значительно сложнее.

Авторы [2] провели детальное изучение основных характегистик теплового взрыва расплавленного тетрила и показали, что в этом случае имеет место сложная конвективная теплопередача, увеличивающаяся с ростом температуры и обусловленная перемешиванием жидкой фазы выходящими газообразными продуктами разложения. Перемешивание наблюдалось при помощи промышленной телевизионной установки ПТУ-ОМ.

На роль перемешивания пузырьками указывал также Робертсон [3]. Разобраться в механизме теплопередачи при тепловом взрыве: выяснить роль кондукции, гравитационной конвекции, конвекции за счет перемешивания пузырьками газообразных продуктов разложения— задача весьма сложная и интересная. Первый шаг на этом пути— изучение предельных случаев.

Цель настоящей работы — экспериментальное осуществление теплового взрыва ВВ в жидкой фазе в предельном случае чисто конвективной теплопередачи, при которой теплообмен происходит настолько интенсивно, что в реакционной зоне отсутствует распределение температур и весь градиент приходится на стенку сосуда. Такой теплообмен можно осуществить интенсивным искусственным перемешиванием вещества, что

интересно с двух точек зрения.

Во-первых, осуществление такого предельного случая позволяет ожидать хорошего совпадения теории с экспериментом, поскольку в этих условиях можно легко измерить коэффициент теплоотдачи из реакционной зоны в окружающую среду, так как он сводится к коэффициенту

теплопередачи через стенку сосуда.

Во-вторых, и это, пожалуй, важнее, оно представляет интерес как отправной пункт для детального изучения сложной конвективной теплопередачи. Проводя эксперимент в естественных условиях и получая значения характеристик теплового взрыва (критический размер, перпод индукции, предварывной разогрев и другие), отличающиеся от значений в предельном случае, будем иметь право относить эти отличия за счет теплопередачи. Получаем, таким образом, возможность количественной оценки характера теплопередачи.

Выбор веществ для исследования. Для экспериментов были выбраны два сильно отличающихся по свойствам вещества:

пина и тетрил.

Дина (динитрооксидиэтилни грамин) [4] — весьма удобный объект для исследования теплового взрыва в жидкой фазе ($T_{\text{пл}} = 52,5^{\circ}$). Разло-

жение этого вещества проходит по уравнению первого порядка [5]. Дина обладает малым конденсированным остатком (5% первоначального объема). Это приводит к тому, что член теплоприхода в уравнении теплового баланса имеет такой же вид, как и при реакции нулевого порядка. В самом деле, скорость тепловыделения в единице объема равна [6]

$$q = \frac{Q}{1 - \mu \eta} \, \frac{d\eta}{dt} \, ,$$

где Q — тепловой эффект реакции; η — глубина превращения; t — время: $\mu = (V_{\text{нач}} - V_{\text{ост}}) / V_{\text{нач}}$ — глубина изменения объема при полном разложении.

В нашем случае

$$\frac{d\eta}{dt} = k_0 e^{-E/RT} (1 - \eta),$$

где k_0 — предэкспонент; E — энергия активации; T — температура в зоне реакции; R — газовая константа.

Отсюда видно, что при $\mu \to 1$ (а для дины $\mu = 0.95$)

$$q = Qk_0e^{-E/RT}$$
.

За счет удаления газообразных продуктов реакции скорость тепловыделения в единице объема не зависит от глубины превращения и определяется только температурой.

Таким образом, дина в условиях чисто конвективной теплопередачи является той простейшей моделью, для которой была создана теория теплового взрыва Семенова [7], так как в этом случае основные предположения этой теории — нулевой порядок реакции и отсутствие распределения температур в реакционной зоне — выполняются.

Тетрил $(T_{\rm нл} \simeq 130^\circ)$ — вещество, для которого характерен автокаталитический механизм разложения [8], — является хорошей моделью для квазистационарной теории теплового взрыва, предложенной авторами [6, 9]. В противоположность дине, тетрил обладает весьма большим конденсированным остатком.

Экспериментальная часть

Методика (рис. 1), дополненная устройством для перемешивания вещества. Заряд вещества помещался в стекляный цилиндрический сосуд с двойными стенками, между которыми циркулировал теплоноситель (глицерин), нагретый в термостате до температуры опыта. Перепад температур между термостатом и глицерином в сосуде не превышал 0,3°. Разогрев вещества измерялся медь-константановой термонарой, один спав которой в тонком стеклянном капилляре помещался в вещество, а другой — в термостат. Изменение разогрева во времени записывалось потенциометром. Внутренний диамет сосуда d измерялся нутромером-индикатором. Разброс по диамстру не превышал 2%. Длина заряда l (вернее l/d) задавалась, а масса вещества бралась, исходя из заданного значения l/d и плотности р

$$m = \rho \, \frac{\pi d^3}{4} \left(\frac{l}{d} \right);$$

плотность измерялась пикнометром.

Мещалки изготовлялись из нержавеющей стали, так как кинетическими опытами [5,8] было ноказано, что скорость термического разложения исследовавшихся веществ не меняется в присутствии нержавеющей стали. Чтобы выбрать способ перемешивания, вискозиметром Оствальда определялись вязкость и ее температурный ход для дины и тетрила. Вязкость дины при температурах опытов близка к вязкости воды при комнатной температуре. Поэтому вода применялась в качестве модели вещества для предварительной оценки качества перемешивания. Для перемешивания дины была выбрана мешалка пропеллерного типа.

В целях предотвращения искажения поверхности перемешиваемого вещества ось мешалки помещалась не в центре сосуда, а на расстоянии 1/3 диаметра от стенки. Отсутствие распределения температур в веществе достигалось подбором соответствующих скоростей мешалки и контролировалось дифференциальной термопарой (один спай в центре, другой — у края сосуда). В выбранном диапазоне скоростей разогрев вещества

не зависел от скорости мешалки.

Вязкость тетрила почти на порядок больше вязкости дины, и поэтому мешалка пропеллерного типа оказалась недостаточно эффективной для получения наделкного перемешивания. Моделирование вещества смесью соответствующей вязкости (глицерин с водой) при наличии искусственного источника тепла показало, что такая мещалка не устраняет градиента температур у стенок реакционного сосуда.

Более удачной для тетрила оказалась мешалка поршневого типа, поступательно перемещающаяся вдоль оси сосуда. Сущность такого перемешивания заключается в том, что мешалка при своем движении давит на центральные слои вещества,

перемещая их к стенкам реакционного сосуда.

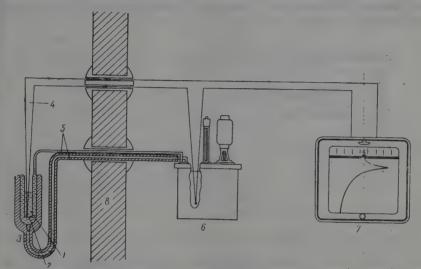


Рис. 1. Схема установки для изучения теплового взрыва конденсированных ВВ: I — заряд вещества; 2 — реакционный сосуд; 3 — теплоизоляция; 4 — дифференциальная термопара; 5 — подводящие шланги; 6 — термостат; 7 — потенциометр; 8 — защита

Мешалку такого типа оказалось возможным применить потому, что тетрил имеет большой конденсированный остаток (77% начального объема вещества). Кроме того, поскольку максимальная скорость реакции неизотермического разлежения тетрила в критическом режиме достигается при $\eta_{Fp} \approx 0.5$, уменьшение объема за интересующее нас время будет не больше 12%. Таким образом, можно не менять ход мешалки в пронессе опыта.

Зазор между мешалкой и стенкой сосуда в наших опытах был рав(+2-3) мм; частота колебаний—1-1,5 колебания в секунду.

Оба типа мєшалок хорошо перемєшивали вещество и не создавали заметвых искажений модели.

Большое значение придавалось определению коэффициента теплопередачи через стенку реакционного сосуда. Скорость циркуляции глиерина, как показали специальные расчеты и измерения, была достаточной, чтобы успевать отводить тепло от стенки сосуда, так что можно было считать, что на внешней поверхности стенки сосуда задана постоянная температура. Коэффициент теплопередачи через стенку равен $\lambda_{\rm cr}/d_{\rm cr}$ ($\lambda_{\rm cr}$ — теплопроводность, а $d_{\rm cr}$ — толщина стенки).

 $(\lambda_{\rm CT}-{
m Tennonposodhoctь},\ a\ d_{\rm CT}-{
m Tonщинa}\ {
m Ctenhku}).$ В паших условиях $\lambda_{\rm CT}/d_{\rm CT}$ должно совнадать с коэффициентом теплоотдачи α от внутренней новерхности стенки сосуда в окружающую среду. Чтобы в этом убед иться, величины α для различных сосудов определялись нами экспериментально принятым

в теплофизике методом создания искусственного источника тепла.

Спираль нагревателя на стеклянном каркасе помещалась в перемешиваемую модель ВВ (воду или смесь воды с глицерином), температура которой определялась термометром с точностью \pm 0,1°. Коэффициент теплопередачи определялся как отношение потока тепла, проходящего через единицу поверхности стенки сосуда, к разности температур, вызывающей этот поток

 $\alpha = \frac{P}{S\Delta T} ,$

где P — мощность нагревателя ($\kappa a n/ce\kappa$); $S=\pi dl+1/s\pi d^2$ — поверхность контакта вещества со стенками сосуда (теплоотводом в воздух пренебрегаем). ΔT — разность между температурами вещества в сосуде и теплоносителя.

Полученные таким образом значения α с точностью до $10\,\%$ совпали со значениями $\lambda_{cr}/d_{cr}.$

Результаты эксперимента и сравнение с теори ей. Рассмотренная методика позволила нам определить все основные характеристики теплового взрыва. Критическое условие (критическая связь между d и T_0) находилось следующим образом. Для данных размеров заряда экспериментально подбирались методом «пристрелки» две близкие температуры термостата, соответствующие взрывному и невзрывному режимам разложения*. За критическую температуру при-

Таблица 1 Экспериментальные и расчетные данные по тепловому взрыву дины

	Ī <u></u>	•					
а, см	Коэффициент теплопередачи	Отноше- ние длины н диамет-	8-	T_{KP}	, °C	Предвары разогрев,	°С
Диаметр заряда d,	сосуда а _{ст} , пал/см ² ·град·сеп	$\frac{\frac{py}{l}}{d}$	Масса заряда	расчет	из	$\Delta T = \frac{RT^{2_{0}}}{E}$	из опыта
6,2 4,9 3,75 3,65 3,2	$\begin{array}{c} 1,15 \cdot 10^{-2} \\ 1,2 \cdot 10^{-2} \\ 1,05 \cdot 10^{-2} \\ 1,15 \cdot 10^{-2} \\ 1,35 \cdot 10^{-2} \end{array}$	1 2 2 2 2 2	259 264 110 105 72	152 154 156 157 160	152 153 158 159 162	7,95 8,05 8,10 8,15 8,25	9 8 8 40 9

нималось среднее значение. Точность определения $T_{\rm RP}$ в наших опытах $\pm~0.5^{\circ}$.

Ниже приведены результаты эксперимента и сравнение их с теорией

для дины и тетрила.

1. Дина. Результаты экспериментального исследования теплового взрыва дины и расчетов по теории Семенова даны в табл. 1. Критические значения температур рассчитывались по выражению для взрывного предела:

 $\frac{QEk_0}{\alpha \frac{S}{V}RT_{0 \text{ RP}}^{E}} e^{-E/RT_{0 \text{ RP}}} = \frac{1}{\epsilon}.$

где S — площадь поверхности заряда; V — объем заряда, а критические значения предвзрывного разогрева —по формуле

$$\Delta T_{\rm Rp} = \frac{RT_0^2}{E}$$
.

Как видно из табл. 1, совпадение экспериментальных данных с расчетом хорошее. Следует подчеркнуть, что данные для расчета получены из отдельных, не связанных с опытами по тепловому взрыву источников. Значения энергии активации ($E=45\,000~\kappa an/monb$), предэкспонента ($k_0=3.8\cdot10^{18}1/{\rm cek}$), теплового эффекта ($Q=950~\kappa an/cm^3$) определялись нами из данных по кинетике тепловыделения [5].

Как показано выше, скорость тепловыделения в единице объема для дины почти не зависит от глубины превращения, поэтому можно ожидать формы кривых разогрев — время, близкой к теоретической для реакции нулевого порядка, т. е. за быстрым увеличением разогрева до определенной величины должен следовать участок, на котором разогрев не зависит (или, во всяком случае, слабо зависит) от времени. Это хорошо подтвердилось на опыте.

^{*} Режим разложения, а также временные характеристики (время прогрева, время задержки до взрыва) и наибольший предварывной разогрев определялись по записям прибора ЭПП-09.

11а рис. 2 показан экспериментальный ход кривой разогрев — время для сосуда диаметром d=3,65 см, $\alpha=1,15\cdot 10^{-2}$ кал/см $^2\cdot cek\cdot epa\partial$ при $T_0=158,5^\circ$ и $T_0=157,5^\circ$ (взрывной и невзрывной режимы). Для значений d=6,2 см, $\alpha=1,15\cdot 10^{-2}$ кал/см $^2\cdot cek\cdot epa\partial$ и $T_0=152^\circ$ был проведен расчет периода индукции численным интегрированием уравнения

$$\gamma \frac{d\theta}{d\tau} = e^{\theta} - \frac{1}{\chi} \theta;$$

здесь безразмерные параметры означают:

$$\gamma = \frac{c\rho}{Q} \, \frac{RT_0^2}{E} \, ;$$

$$\theta = \frac{E}{RT_0^2} \, (T-T_0) - \text{безразмерный разогрев};$$

$$\tau = k_0 e^{E/RT_0} t - \text{безразмерное время};$$

$$\varkappa = \frac{Q}{\alpha S/V} \, \frac{E}{RT_0^2} \, k_0 e^{-E/RT_0}.$$

Расчетное значение ($t_{\text{инд}}=14$ мин.) хорошо совпадает с опытным ($t_{\text{инд}}=13$ мин.).

2. Тетрил. Результаты экспериментального исследования теплового взрыва тетрила и расчетов критических температур и

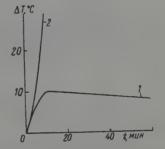


Рис. 2. Экспериментальные кривые зависимости разогрев — время для дины: $1-T_0=157,5^\circ$, $2-158,5^\circ$

разогревов приведены в табл. 2. Все расчеты проводились по уравнениям квазистационарной теории теплового взрыва [6, 9]:

$$\begin{split} e^{\theta} \, \frac{\phi \left(\eta \right)}{1 - \mu \eta} - \frac{1}{\varkappa} \left[1 + \frac{1}{\nu \left(1 - \mu \eta \right)} \right] \theta &= 0; \\ \frac{d \eta}{d \tau} &= e^{\theta} \phi \left(\eta \right); \\ \phi \left(\eta \right) &= \left(1 - \eta \right) \left(\eta_0 + \frac{\eta}{1 - \mu \eta} \right); \end{split}$$

где v=4l/d; $\eta_0=k_1/k_2$ — отношение мономолекулярной и автокаталитической констант; k_0 и E — предэкспонент и энергия активации автокаталитической реакции.

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные данные по тепловому взрыву тетрила

C.M.	Коэффициент	Отношение	варида		T _{KP} , °C		Предвзрыг разогре	
Диаметр зарнда d,	теплопередачи со су да а, кал/см²- -град-сек	варяда к диаметру <u>l</u> <u>d</u>		расчет из крит. условий Т'кр	расчет по периодам индукции "Т"	из опыта	$\Delta T = \frac{RT^2_0}{E}$	опыта
4,90 4,50 3,75	9,5·10 ⁻⁸ 9,5·10 ⁻⁸ 8,5·10 ⁻³	3 3 3	420 330 187	151 151 152	156 158 158	152 151 153	~10° ~10° ~10°	9 24 15

Условие применимости уравнения [1] можно записать в виде $K_0 \ll 1$

$$K_0 \simeq \frac{\varkappa \gamma}{(1-\theta_0) e^{-\theta_0}},$$

0 находится из выражения

$$\theta \circ e^{-\theta_0} = \varkappa \eta_0.$$

Расчеты показывают, что для тетрила вблизи критического режима $(\varkappa = \varkappa_{\text{кр}}) \ K_0 \simeq 10^{-2}$, т. е. квазистационарный режим протекания реакции выполняется достаточно хорошо.

Все необходимые для расчетов кинетические данные ($Q=520~\kappa a \pi/c m^3$, $E=38~000~\kappa a$ л/моль, $k_0=10^{15.6}~1/{\rm cek.}$, $\eta_0=0.175)$ взяты из работы [8]. Теплоемкость была взята равной 0,3 кал/г град. Плотность тетрила при 135° равна $\rho = 1.53$ г/см³.

Решая квазистационарную систему уравнений, получаем $\varkappa_{\rm kp}=0.96$

 $u \tau_{\rm KD} = 1.04$.

Значения критических температур $T_{\mathrm{кp}}^{'}$ рассчитаны из выражения для \varkappa с подстановкой в него значений $\varkappa_{\text{вр}}$, d, α и кинетических данных. Значения критических температур $T_{\mathrm{Kp}}^{''}$ рассчитаны по экспериментальным периодам индукции по формуле

$$\tau_{\rm Rp} = k_0 e^{-E/RT_{\rm Rp}} t_{\rm Rp}.$$

Из табл. 2 видно, что экспериментальные значения критических температур довольно хорошо согласуются с расчетными. Величины максимальных предварывных разогревов также близки к рассчитанным по формуле Н. Н. Семенова. Для сравнения можно указать, что при проведснии опытов без перемешивания [2] разогревы равнялись $30-50^{\circ}$.

Выволы

1. Разработана методика экспериментального изучения теплового взрыва взрывчатых веществ в жидкой фазе в условиях чисто конвек-

тивной теплопередачи.

2. Экспериментально осуществлена простейшая модель, для которой была создана теория теплового взрыва Семенова. Изучен тепловой взрыв дины при чисто конвективной теплопередаче. Получено хорошее совпадение экспериментально определенных критических значений температур и разогревов с рассчитанными по теории Семенова.

3. Изучен тепловой взрыв тетрила при чисто конвективной теплопередаче. Получено неплохое совпадение экспериментальных данных с тео-

ретическими расчетами по квазистационарной теории.

Академия наук СССР Институт химической физики Поступила 5.11.1960

ЛИТЕРАТУРА

 Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, М.— Л., 1947.

нетике, М.— Л., 1947.
2. А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, Ф. И. Дубовицкий, Докл. АН СССР, 128, 1238, 1959.
3. А. J. В. Robertson, Third Symposium on Combustion, 1949, 545.
4. W. G. Chute, K. G. Herring, L. E. Toombs, G. F. Wright, Canad. J. Res., B26, 89, 1948.
5. Ф. И. Дубовицкий, Ю. И. Рубцов, В. В. Барзыкин, Г. Б. Манелис, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1126, 1960.
6. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий, Докл. АН СССР, 124, 362, 1959.
7. Н. С. Семенов, Ж. Успехифиз. наук, РФХО, 60, 241, 1928; 23, 251, 1940.
8. Ф. И. Дубовицкий, Ю. И. Рубцов, Г. Б. Манелис, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1763, 1960.
9. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий, Докл. АН СССР, 120, 1068, 1958; Ж. физ. химии, 34, 2235, 1960.

THERMAL EXPLOSION IN THE LIQUID PHASE UNDER CONDITIONS OF PURELY CONVECTIVE HEAT TRANSFER

A. G. Merzhanov, V. V. Barzykin, V. G. Abramov and F. I. Dubovitskii

(Moscow)

Summary

Thermal explosion of DINA and TETRYL have been experimentally investigated under conditions of purely convective heat transfer. The heat transfer was accomplished by stirring. Good agreement was obtained between the experimental parameters of the thermal detonation of DINA and the values obtained from calculation according to Semenov's theory. The experimental data for TETRYL are in good agreement with data obtained by calculation according to the quasi-stationary theory.

ОТНОШЕНИЯ МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ АСПЕКТАМИ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ СВЯЗИ СВОЙСТВ и строения молекулы

В. М. Татевский

В настоящее время наиболее систематично разработаны три аспекта феноменологической теории связи свойств и строения молекулы. В совокупности эти три аспекта феноменологической теории устанавливают связь между строением молекулы и следующими свойствами молекул или соответствующих веществ: энергией образования из свободных атомов, дипольным моментом, молекулярным объемом, молекулярной рефракцией (средней поляризуемостью), магнитной восприимчивостью, теплотой испарения, давлением пара, температурой кипения жидкости и некоторыми другими. В различных аспектах феноменологической теории получены различные выражения для связи одного и того же свойства (из перечисленных выше) со строением молекулы. Ниже показывается, что уравнения трех аспектов феноменологической теории, рассматриваемых ниже, в эквивалентном приближении могут быть приведены к одной и той же форме, т. е. что в отношении математической формы конечных уравнений все три аспекта феноменологической теории эквивалентны. При доказательстве этого положения мы будем основываться на определениях и обозначениях, введенных в работе [1].

Пусть каждому индивидуальному атому S в молекуле соответствует некоторая функция Γ (s), т. е. каждому индивидуальному атому $A_{\mathbf{t}}^{(\sigma)}$ вида A_i и каждому индивидуальному атому $B_r^{(\rho)}$ вида B_r сопоставляются функции $\Gamma_r^{(\sigma)}$ и $\Gamma_r^{(\rho)}$ соответственно. Пусть функция $\Gamma_{\rm M}$ для молекулы равна сумме всех функций Γ (s) для атомов, т. е. сумме

$$\Gamma_{\rm M} = \sum_{s} \Gamma(s) = \sum_{i} \sum_{\sigma=1}^{n_i} \Gamma_i^{(\sigma)} + \sum_{r} \sum_{\rho=1}^{k_r} \Gamma_r^{(\rho)}. \tag{4}$$

Учитывая, что

$$k_r = \sum_i n_i v_{ir} \tag{2}$$

и обозначая функцию $\Gamma_r^{(\rho)}$ атома $\mathrm{B}_r^{(\rho)}$, связанного с атомом $\mathrm{A}_i^{(\sigma)}$, через

$$\Gamma_r^{(\sigma, \, \theta)}(\theta = 1, \, 2, \, \ldots, \, v_{ir}),$$
 получим
$$\sum_{r \, \rho = 1}^{k_r} \sum_{r \, i \, \sigma = 1}^{n_i} \sum_{\theta = 1}^{v_{ir}} \Gamma_r^{(\sigma, \, \theta)} = \sum_{i \, \sigma = 1}^{n_i} \sum_{r \, \theta = 1}^{v_{ir}} \Gamma_r^{(\sigma, \, \theta)}.$$
Тогла выражение (1) для Γ_r можно ваписать в виде

Тогда выражение (1) для $\Gamma_{\scriptscriptstyle M}$ можно записать в виде

$$\Gamma_{\rm M} = \sum_{i} \sum_{\sigma=1}^{n_i} \Lambda_i^{(\sigma)}, \tag{4}$$

где

$$\Lambda_i^{(\sigma)} = \Gamma_i^{(\sigma)} + \sum_r \sum_{\theta=1}^{\mathsf{v}_{ir}} \Gamma_r^{(\sigma, \theta)}. \tag{5}$$

Уравнение (4) показывает, что если функция $\Gamma_{\rm M}$ определена уравнением (1), т. е. задана как сумма функций, каждая из которых зависит от параметров одного индивидуального атома молекулы, то $\Gamma_{\rm M}$ может быть представлена в виде (4), т. е. представлена как сумма некоторых функций $\Lambda_i^{(\sigma)}$, каждая из которых может быть сопоставлена одному индивидуальному атому $A_i^{(\sigma)}$ цепи молекулы. В сумме (4) концевые атомы $B_i^{(\rho)}$ непосредственно не фигурируют.

Если атомы $A_i^{(\sigma)}$ молекулы образуют связи с другими атомами A, то можем функцию $\Lambda_i^{(\sigma)}$ распределить по этим связям таким образом, чтобы сумма парциальных величин, приходящихся на отдельные связи $A_i^{(\sigma)} - A_j^{(\sigma')}$, образуемые $A_i^{(\sigma)}$, равна $\Lambda_i^{(\sigma)}$. Если атом $A_i^{(\sigma)}$ образует v_{ijuvw} связей разновидности $(A_i - A_j)_{uvw}$ с другими атомами A, то, перенумеровав ти связи индексом ζ ($\zeta = 1, 2, \ldots$, v_{ijuvw}), получим условие

$$\Lambda_i^{(\sigma)} = \sum_j \sum_{u, v, w} \sum_{\chi=1}^{\nu_{ijuvw}} x_{ijuvw}^{(\sigma, \chi)} \Lambda_i^{(\sigma)}, \tag{6}$$

причем

$$\sum_{j} \sum_{v, v, w} \sum_{c=1}^{\sqrt{ijuvw}} x_{ijuvw}^{(\sigma, \chi)} = 1.$$
 (7)

Если перенумеруем индексом η ($\eta=1,2,\ldots,n_{ijuvw}$) все связи разновидности ($A_i-A_j)_{uvw}$ в молекуле, то связи с номером η , образованной атомами $A_i^{(\sigma)}$ и $A_j^{(\sigma')}$, можно сопоставить величину

$$X_{ijuvw}^{(\eta)} = x_{ijuvw}^{(\sigma,\eta)} \Lambda_i^{(\sigma)} + x_{ijuvw}^{(\sigma',\eta)} \Lambda_j^{(\sigma')}, \tag{8}$$

тогда очевидно, что сумма (4) может быть представлена в виде

$$\Gamma_{\mathrm{M}} = \sum_{s} \Gamma\left(s\right) = \sum_{i} \sum_{\sigma=1}^{n_{i}} \Lambda_{i}^{(\sigma)} = \sum_{i, j, u, v, w} \sum_{\eta=1}^{n_{ijuvw}} X_{ijuvw}^{(\eta)}, \tag{9}$$

т. е. в виде суммы по связям А—А молекулы, т. е. суммы по связям только цепьевых атомов.

Далее нетрудно показать, что если функции $\Gamma_{\rm M}^{'}$ от параметров молекулы может быть представлена как сумма функции, каждая из которых зависит от параметров только одной определенной пары атомов (SP)'

$$\Gamma_{\text{M}}^{'} = \sum_{(SP)'} \Gamma_{(SP)'}, \tag{10}$$

то $\Gamma_{\rm M}^{'}$ может быть представлена также в виде суммы некоторых функций, каждая из которых может быть сопоставлена одной определенной связи $A_i^{(\sigma)} - A_j^{(\sigma')}$ цепьевых атомов. Действительно, выражение (10) можно записать в виде

$$\Gamma_{\mathrm{M}}' = \sum_{i} \sum_{\sigma=1}^{n_{i}} \sum_{(\mathrm{SP})_{i}'} \Gamma_{(\mathrm{SP})_{i}'}^{(\sigma)} = \sum_{i} \sum_{\sigma=1}^{n_{i}} \Lambda_{i}^{'(\sigma)}, \tag{11}$$

где $\Gamma_{(\mathrm{SP})_i}^{(\sigma)}$ относится к паре атомов (sp)', каждый из которых связан не-

посредственно с атомом $A_i^{(\sigma)}$. Преобразования, аналогичные проделанным выше для величин $\Lambda_i^{(\sigma)}$, приводят к представлению $\Gamma_{_{\!M}}^{'}$ в форме

$$\Gamma'_{M} = \sum_{i, j, u, v, w} \sum_{n=1}^{n_{ijuvw}} X_{ijuvw}^{(n)},$$
(12)

где

$$X_{ijuvw}^{\prime(\eta)} = x_{ijuvw}^{\prime(\sigma,\eta)} \Lambda_i^{\prime(\sigma)} + x_{ijuvw}^{\prime(\sigma'\eta)} \Lambda_i^{\prime(\sigma')}$$
(13)

Подобно этому можно показать, что если функция $\Gamma_{\!\scriptscriptstyle M}^{''}$ для молекулы задана как сумма

$$\Gamma_{\text{\tiny M}}^{"} = \sum_{(\text{SP})''} \Gamma_{(\text{SP})''}, \qquad (14)$$

то ее можно представить в виде суммы некоторых функций, каждая из которых может быть сопоставлена отдельной связи $A_i^{(\sigma)} = A_j^{(\sigma')}$ цепьевых атомов A молекулы.

Действительно, обозначая индексами θ и π ($\pi=1,2,\ldots,n_{ijuvw}^{(\theta)}$) конкретную пару атомов (SP)" вида θ , входящую в структурный элемент связи $(A_i^{(o)}-A_j^{(o')})_{uvw}$, и число пар (SP)" вида θ в этом структурном элементе — через $z_{ijuvw}^{(\theta)}$, получим

$$\Gamma_{\text{M}}'' = \sum_{i \ j \ u \ v \ n} \sum_{n=1}^{n_{ijuvw}} Y_{ijuvw}^{(n)}, \tag{15}$$

где $Y_{ijuvw}^{(\eta)}$ определяется выражением

$$Y_{ijuvw}^{(\eta)} = \sum_{\theta} \sum_{\tau=1}^{z_{ijuw}^{(\theta)}} \Gamma_{(SP)_{ijuvw}^{\tau}}^{(\theta, \pi)}, \tag{16}$$

а индекс η — номер связи разновидности $(A_i - A_j)_{uvw}$, являющейся связью $(A_i^{(\sigma)} - A_j^{(\sigma')})_{uvw}$. Формула (12) также может быть получена этим

путем [1, 6].

Можно установить также, что если функция $F_{\rm M}$ для молекулы задана как сумма функций f, каждая из которых зависит от параметров одной связи в молекуле, а число их равно числу связей, то функция $F_{\rm M}$ для молекулы может быть представлена как сумма некоторых величин, каждая из которых может быть сопоставлена одной связи A—A в молекуле. При этом функции $F_{\rm M}$ и f могут быть скалярными и векторными. Рассмотрим векторные функции $F_{\rm M}$ и f. Доказательство для скалярных функции $F_{\rm M}$ и f точно аналогично.

Действительно, перенумеруем все связи $A_i^{(\rho)}-B_r^{(\rho)}$ индексами с $(\sigma=1,\,2,\,\ldots,\,n_i)$ и θ $(\theta=1,\,2,\,\ldots,\,v_{ir})$ и все связи $(A_i-A_j)_{uvw}$ — индексом η $(\eta=1,\,2,\,\ldots,\,n_{ijuvw})$. Тогда по определению:

$$F_{M} = \sum_{i}^{n} \sum_{\sigma=1}^{n} \sum_{r}^{\nu_{ir}} \sum_{0=1}^{\nu_{ir}} f_{ir}^{(\sigma, 0)} + \sum_{i, j, u, v, w} \sum_{n=1}^{n_{ijuvw}} f_{ijuvw}^{(n)}.$$
 (17)

Первая сумма, аналогично (3), может быть записана в виде

$$\sum_{i}^{n_{ir}} \sum_{\sigma=1}^{\nu_{ir}} \sum_{i}^{\nu_{ir}} f_{ir}^{(\sigma, 0)} = \sum_{i}^{n_{i}} \sum_{\delta=1}^{n_{i}} \chi_{i}^{(\sigma)} = \sum_{i, j, u, v, w} \sum_{\eta=1}^{n_{ijuvw}} \chi_{ijuvw}^{(\eta)}.$$
 (18)

Последнее равенство получается аналогично проведенным выше преобразованиям суммы (4). Тогда

$$\boldsymbol{F}_{\text{M}} = \sum_{i, j, u, v, w} \sum_{i_{j+1}}^{n_{ijuvw}} \boldsymbol{F}_{ijuvw}^{(n)}, \qquad (19)$$

гле

$$\Gamma_{ijuvw}^{(n)} = f_{ijuvw}^{(n)} + \chi_{ijuvw}^{(n)}. \tag{20}$$

Каждой паре атомов (SP)' может быть сопоставлена пара связей (S-A, А-Р)' и каждой паре атомов (SP)" - пара связей (S-A, A-P)". Поэтому, если $\Gamma_{M}^{'}$ и $\Gamma_{M}^{''}$ заданы в виде (21) и (22):

$$\Gamma_{M}' = \sum_{(S-A, A-P)'} \Gamma_{(S-A, A-P)'}, \qquad (21)$$

$$\Gamma'_{M} = \sum_{(S-A, A-P)'} \Gamma_{(S-A, A-P)'}, \qquad (21)$$

$$\Gamma''_{M} = \sum_{(S-A, A-P)''} \Gamma_{(S-A, A-P)''}, \qquad (22)$$

то $\Gamma_{\mathbf{M}}^{'}$ и $\Gamma_{\mathbf{M}}^{''}$ также могут быть приведены к виду (12) и (15) соответственно, причем изменится только вид $X_{ijuvx}^{(\eta)}$ и $Y_{ijuvw}^{(\eta)}$, выражения для которых в этом случае легко получить по аналогии с (13) и (16).

Уравнения (19), (12) и (15), (21) и (22) являются обобщениями уравнений (2), (10), (14) работы [1] и эквивалентны последним уравнениям, если положить, что свойства связей одного вида (разновидностей), отличающихся только номером п, идентичны.

Первый аспект феноменологической теории базируется на положе-

А. Некоторая функция $F_{\rm M}$ (векторная или скалярная) от параметров молекулы (например, некоторое свойство молекулы) может быть приближенно представлена как сумма функций f (векторных или соответственно скалярных), каждая из которых зависит от параметров только одной связи в молекуле, а число функций равно числу связей. Положение А дополняется при конкретном его применении некоторой классификацией химических связей, позволяющей установить, какие связи в данной молекуле или в любой молекуле некоторого ряда рассматриваются как точно или приближенно эквивалентные (имеют точно или приближенно равные значения параметров). Положение А, дополненное соответствующими классификациями связей, было широко использовано в ряде работ, в частности в работах [1, 2], [3], [4] и других.

Второй аспект феноменологической теории связи свойств и строения

молекул базируется на положении Б.

Б. Некоторая функция $F_{\rm m}$ от параметров молекулы (например, некоторое свойство молекулы) может быть приближенно представлена как сумма функций f, каждая из которых зависит от параметров только одной пары атомов в молекуле (химически связанных или химически не связанных), а число функций f равно числу пар атомов в молекуле. Положение Б дополняется при конкретном его применении некоторой классификацией пар атомов, позволяющей установить, какие пары атомов в данной молекуле или в любой молекуле некоторого ряда рассматриваются как точно или приближенно эквивалентные (имеют точно или приближенно равные значения параметров). При конкретном применении положения Б обычно делаются дополнительные приближения, состоящие в том, что сумму функции f обрывают на парах атомов, отстоящих не слишком далеко в цепи химического действия (например, стоящих не далее чем через два атома в цепи химического действия). В дальнейшем будем рассматривать положение Б с подобным ограничением и обозначать его Ба. Это положение было использовано в работе Бренштейна [5] и работах автора и сотрудников [6].

Третий аспект феноменологической теории базируется на положении С. C. Некоторая функция F от параметров молекулы (векторная или скалярная — например, некоторое свойство молекулы) может быть приближенно представлена как сумма функций f (векторных или скалярных), каждая из которых зависит от параметров только одной химической связи в молекуле, а число их равно числу химических связей в молекуле, и сумма функций, каждая из которых зависит от параметров только одной пары химических связей в молекулы, а число функций равно числу

пар связей в молекуле.

Положение С дополняется при конкретном применении некоторой классификацией связей и пар связей, позволяющей установить, какие связи (пары связей) в одной молекуле или в любой молекуле некоторого ряда рассматриваются как точно или приближенно эквивалентные (имеют точно или приближенно равные значения параметров). При некоторых применениях положения С обычно делаются дополнительные приближения, состоящие в том, что сумму функций, зависящих от параметров пары связей, обрывают на парах связей, отстоящих не слишком далеко в цепи химического действия (например, стоящих не далее чем через одну связь в цепи химического действия). В дальнейшем будем рассматривать положение С с подобным ограничением и обозначать этот вариант положения С как положение Са. Это положение было использовано в ряде работ, например в работе [7].

Из формулировок положений А, Ба, Са и уравнений (19), (12) и (15), (21) и (22) настоящей работы (принимая свойства связей, отличающихся только номером п, одинаковыми) или уравнений (2), (10), (14) работы [1] следует, что для произвольной молекулы положения А, Ба, Са приводят к одному и тому же виду выражения для некоторого свойства $F_{\scriptscriptstyle \mathrm{M}}$

молекулы, именно:

$$F_{\rm M} = \sum_{ijuvw} n_{ijuvw} \Phi_{ijuvw}, \tag{23}$$

где n_{ijurw} — число связей разных разновидностей только цепьевых атомов,

а Φ_{ijuvw} — некоторые постоянные.

Различие между тремя аспектами феноменологической теории, укаванными выше, может состоять только в том, что среди величин Φ_{ijuru} в уравнении (23) может быть разное число независимых в разных аспектах феноменологической теории, а также в том, что Φ_{ijuvv} в трех разных аспектах феноменологической теории выражаются через различные по физическому смыслу функции f. В общем случае результаты исследования этих вопросов, которые будут изложены отдельно, аналогичны результатам, полученным нами для частного примера — алканов [6,8].

Выволы

1. Показано, что различные аспекты феноменологической теории связи свойств и строения молекул (представление некоторого свойства аддитивной функцией по атомам, парам атомов, связям, парам связей) в эквивалентном приближении приводит к уравнению одного и того же вида.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 5.11.1960

ЛИТЕРАТУРА

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Татевский, Вестник МГУ, Сер. хим., № 3, 38, 41, 1961.

2. В. М. Татевский, Докл. АН СССР, 75, 819, 1950; Дис., МГУ, 1951; Ж. физхимии, 25, 242, 1951; Химическое строение утлеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах, Изд. МГУ, 1953.

3. К. J. Laidler, Canad. J. Chem., 34, 626, 1956.

4. Ю. А. Иентин, Докл. АН СССР, 119, 113, 1958.

5. Н. J. Вегпѕtеіп, J. Chem. Phys., 263, 1952.

6. В. М. Татевский, и Ю. Г. Папулов, Ж. физ. химии, 34, 241, 489, 1960.

7. Нѕи К wang Нѕіеп а Shao Shen, 22, 426, 1956.

8. В. М. Татевский и Ю. Г. Папулов, Докл. АН СССР, 126, 823, 1959.

RELATION BETWEEN VARIOUS ASPECTS OF PHENOMENOLOGICAL THEORY ASSOCIATING PROPERTIES AND STRUCTURE OF MOLECULES

V. M. Tatevskii (Moscow)

Summary

It has been shown that various aspects of the phenomenological theory relating properties and structure of molecules (the representation of a property as an additive function of atoms, atomic pairs, bonds and bond pairs) in equivalent approximation leads to equations of the same type.

применение обобщенных функций в термолинамике БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

J. A. Pomm

Существование критической фазы (в случае равновесия жидкость пар) разбавленного двойного раствора является несомненным экспериментальным фактом. Однако термодинамические уравнения таких растворов, не вызывающие никаких возражений вне критической области расслаивания, в критической области становятся внутрение противоречивыми, на что указано в монографии И. Р. Кричевского [1].

Применительно к двойному раствору можно записать уравнение [1]:

$$RT \ln f_2 = RT \ln \frac{N_2RT}{v} - \int_{\infty}^{v} (p - p_{\text{BR}}) dv - N_1 \int_{\infty}^{v} \left(\frac{\partial p}{\partial N_2}\right)_v dv + pv - RT, \quad (1)$$

где f_2 — летучесть второго компонента, N_1 и N_2 — мольные доли, p -давление, v — мольный объем, T — температура, R — универсальная газовая постоянная.

Продифференцируем уравнение (1) по N_2 при постоянных v и T:

$$RT\left(\frac{\partial \ln^{7}f_{2}}{\partial N_{2}}\right)_{v,T} = \frac{RT}{N_{2}} - N_{1} \int_{\infty}^{v} \left(\frac{\partial^{2}p}{\partial N_{2}^{2}}\right)_{v} dv! + v\left(\frac{\partial p}{\partial N_{2}}\right)_{v}. \tag{2}$$

Для двойного раствора справедливы соотношения

$$\bar{v}_1 = v + N_2 \frac{(\partial p/\partial N_2)_{T, v}}{(\partial p/\partial v)_{T, N_2}}; \tag{3}$$

$$\bar{v}_2 = v - N_1 \frac{(\partial p/\partial N_2)_{T, v}}{(\partial p/\partial v)_{T, N_2}} \tag{4}$$

 $(v_1 \ \text{и} \ v_2 - \text{парциальные мольные объемы}).$

Используя уравнения (2) и (4), а также критерий критической фазы

$$\begin{split} RT \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial N_2} \right)_{p, \ T, \ \text{Kp}} &= RT \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial N_2} \right)_{v, \ T} - RT \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial p} \right)_{T, \ N_2} \left(\frac{\partial p}{\partial N_2} \right)_{T, \ N_2} \\ &= T \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial N_2} \right)_{v, \ T} - \bar{v}_2 \left(\frac{\partial p}{\partial N_2} \right)_{v, \ T} = 0, \end{split} \tag{5}$$

получим уравнение

$$\frac{RT}{N_2} + N_1 \left(\frac{\partial p}{\partial N_2}\right)_{v, T} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T, N_2} - N_1 \int_{\infty}^{v} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial N_2^2}\right)_{v, T} dv = 0. \tag{6}$$

 $(\partial p/\partial N_2)_{T,\ v}$ в критической точке чистого растворителя сохраняет конечное значение.

При $N_2 \to 0$ левая часть уравнения (6) может превратиться в нуль только по той причине, что $(\partial v/\partial p)_{T,N_s}$ превращается в бесконечность. Разрешая уравнение (6) относительно $(\partial v/\partial p)^{T, N_2}$ и привлекая уравнение (3), получим окончательно

$$\bar{v}_1 = v + \frac{N_2}{(\partial p/\partial N_2)_{v, T}} \int_{\infty}^{v} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial N_2^2} \right)_{v, T} dv - \frac{1}{N_1} \frac{RT}{(\partial p/\partial N_2)_{v, T}}. \tag{7}$$

Перейдем вдоль критической кривой к пределу

$$\lim_{N_2 \to 0} \overline{v_1} = v_1^0 - \frac{RT}{(\partial p / \partial N_2)_{T,v,N_2=0}}.$$
 (8)

Оказывается, парциальный мольный объем растворителя в пределе

не равен мольному объему чистого растворителя (!?).

Можно показать, что указанное противоречие не физического, а чисто математического происхождения и заведомо устраняется, если с самого начала учитывать тот факт, что в действительности имеем дело с функциями, которые не допускают дифференцирование и интегрирование в привычном смысле. Это вызывает необходимость введения в термодинамику критических явлений так называемых обобщенных функций (о последних см. [2]). Для определения обобщенной функции вводится также понятие основной функции $\varphi(x)$ (имеющая непрерывные производные всех порядков и обращающаяся в нуль вне некоторой ограниченной области). Тогда обобщенная функция f определяется так, что

$$(f, \varphi) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \varphi(x) dx = \text{const.}$$
 (9)

(фактически интегрирование совершается по ограниченной области определения $\varphi(x)$).

Производная обобщенной функции у определяется так, чтобы

$$\int_{-\infty}^{\infty} f' \varphi dx = - \int_{-\infty}^{\infty} f \varphi' dx. \tag{10}$$

Это равенство и лежит в основе общего определения производной от обобщенной функции.

В дальнейшем используем производную от обсбщенной функции

$$\ln x_{+} = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ \ln x & x > 0, \end{cases} \tag{11}$$

которая определяется так, что

$$\int_{0}^{\infty} (\ln x_{+})' \varphi(x) dx = -\int_{0}^{\infty} (\ln x_{+}) \varphi'(x) dx$$

и после преобразований

$$\int_{0}^{\infty} (\ln x_{+})' \varphi(x) \ dx = \int_{0}^{\infty} \frac{\varphi(x) - \varphi(0) \theta(1-x)}{x} dx, \tag{12}$$

где

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & x > 0, \\ 0 & x < 0. \end{cases}$$

По определению парциальная величина

$$\overline{g}_i = \left(\frac{\partial g}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j^{(j)}(j \neq i)}$$
.

Полагая в общем случае g_i обобщенной функцией, запишем

$$\int_{0}^{\infty} \bar{g}_{i} \varphi (n_{1}, \ldots, n_{\alpha}) dn_{i} = -\int_{0}^{\infty} g \left(\frac{\partial \varphi}{\partial n_{i}} \right)_{n_{j}(j+1)} dn_{i}.$$
 (13)

Так как [1]

$$\left(\frac{\partial g}{\partial N_i}\right)_{N_j,(j\neq i,\ k),\ p,\ T} = \overline{g}_i - \overline{g}_k \quad (i\neq k), \tag{14}$$

то, в соответствии с определением,

$$(\bar{g}_i - \bar{g}_k, \varphi) = -(g, \varphi'_{N_i}),$$

т. е.

$$\int_{0}^{\infty} \bar{g}_{i} \varphi dN_{i} - \int_{0}^{\infty} \bar{g}_{k} \varphi dN_{i} = -\int_{0}^{\infty} g \frac{\partial \varphi}{\partial N_{i}} dN_{i} \quad (i \neq k).$$
 (15)

Умножим равенства вида (14) на N_k и просуммируем (добавляя и вычитая член $N_i \bar{g}_i$); получим

$$\bar{g}_i - \sum_{i=1}^{\alpha} N_i \bar{g}_i = \sum_{k=1}^{\alpha} N_k \left(\frac{\partial g}{\partial N_i} \right)_{N_j \ (j \neq i, k), \ p, T} \quad (i \neq k). \tag{16}$$

Для двойной системы

$$\bar{v}_1 - (N_1\bar{v}_1 + N_2\bar{v}_2) = N_2 \left(\frac{\partial v}{\partial N_1}\right)_{v_1, T}$$
 (17)

Если учесть, что в выражении (1) имеем дело с обобщенной функцией (11), то вместо (7) следовало записать:

$$\bar{v}_1 = v + \frac{N_2}{(\partial p/\partial N_2)_{v, T}} \int_{-\infty}^{v} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial N_2^2} \right)_{v, T} dv - \frac{RTN_2}{N_1 (\partial p/\partial N_2)_{v, T}} \left(\frac{\partial \ln \frac{N_2 RT}{v}}{\partial N_2} \right)_{v, T}. \tag{18}$$

Подставим (18) во второй член уравнения (17). Умножим затем его на основную функцию ϕ (N_1) и проинтегрируем в пределах от $N_1=0$ до $N_1\to 1$.

Так как при $N_1 o 1$

$$\int_{0}^{N_{1}} [\ln (1 - N_{1})]' \varphi (N_{1}) dN_{1} = \int_{0}^{N_{1}} \frac{\varphi (1) - \varphi (N_{1})}{N_{2}} dN_{1}, \tag{19}$$

то член, содержащий обобщенную функцию, можно представить как

$$RT \int_{0}^{N_{1}} \frac{N_{2}}{(\partial p_{i}\partial N_{2})_{v, T}} \left(\frac{\partial \ln \frac{N_{2}RT}{v}}{\partial N_{2}} \right)_{v, T} \varphi \, dN_{1} = RT \left[\frac{N_{2}}{(\partial p/\partial N_{2})_{v, T}} \right]_{cp} \times$$

$$\times \int_{0}^{N_{1}} \frac{\varphi \left(1 \right) - \varphi \left(N_{1} \right)}{N_{2}} \, dN_{1}.$$

$$(20)$$

С учетом последнего уравнение (17) можно записать в виде

$$\int_{0}^{N_{1}} \left\{ \bar{v}_{1} - N_{1}v - N_{2}\bar{v}_{2} - N_{2} \left(\frac{\partial v}{\partial N_{1}} \right)_{p, T} - \frac{N_{1}N_{2}}{(\partial p/\partial N_{2})_{v, T}} \left[\int_{\infty}^{v} \left(\frac{\partial^{2}p}{\partial N_{2}^{2}} \right)_{v, T} dv \right] \right\} q dN_{1} + RT \left[\frac{N_{2}}{(\partial p/\partial N_{2})_{v, T}} \right]_{op} \int_{0}^{N_{1}} \frac{\varphi(1) - \varphi(N_{1})}{N_{2}} dN_{1} = 0. \tag{21}$$

Дифференцируя уравнение (21) по N_1 и переходя затем к пределу, получим вполне естественный результат:

$$\lim_{N_1 \to 1} \bar{v}_1 = v_1^{\circ}.$$

(Разность ϕ (1) — ϕ (N_1), полагаем, стремится к нулю быстрее ϕ (N_1) N_2 .) Автор выражает благодарность про ϕ . И. Р. Кричевскому за постановку задачи.

Выводы

Термодинамические уравнения разбавленного двойного раствора, по вызывающие возражений вне критической области расслаивания, в последней становятся внутренне противоречивыми. Существование же критической фазы (в случае равновесия жидкость — пар) является несомненным фактом. В работе показано, что отмеченное противоречие чисто математического происхождения и заведомо устраняется, если последовательно учитывать, что имеем дело с функциями, которые не допускают дифференцирования и интегрирования в привычном смысле. Это вызывает необходимость введения в термодинамику критических явлений так называемых обобщенных функций.

Белорусский технологический ин-т им. С. М. Кирова Поступила 12.II.1960

ЛИТЕРАТУРА

- И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, Госхимиздат, 1952.
- 2. И. М. Гельфанд и Г. Е. III илов, Обобщенные функции и действия над ними, вып. 1, 1958.

APPLICATION OF GENERALIZED FUNCTIONS TO THE THERMODYNAMICS OF INFINITELY DILUTE SOLUTIONS

L. A. Rott (Minsk)

Summary

Thermodynamic equations for a dilute binary solution, not meeting with objection outside the critical region of separation, become inherently contradictory within this region. At the same time the existence of a critical phase (in the case of liquid — vapor equilibrium) is beyond doubt. The present study has shown that the observed contradictions are of a purely mathematical character and are unconditionally eliminated if it be systematically taken into account that we are dealing in this case with functions that do not lend themselves to differentiation and integration in the ordinary sense. This requires the introduction of the so-called generalized functions in the thermodynamics of critical phenomena.

ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ МЕДИ И ЧАСТОТА БРОУНОВСКОГО ВРАЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ

А. И. Ривкинд

Как известно [1], в спектрах сверхтонкой структуры для жидких растворов комплексных солей двухвалентной меди ширина компонент $\Delta \nu$ сильно зависит от значения ядерного магнитного квантового числа I_z , возрастая с ростом I_z . Для объяснения указанного явления Мак-Коннелом [2] была предложена теория, согласно которой ширина сверхтонких компонент является релаксационной. При броуновском вращении магнитноанизотропной комплексной частицы («микрокристаллика») относительно внешнего магнитного поля H_0 , энергия иона меди в поле H_0 , штарковские расщепления его спиновых уровней в кристаллическом поле и сверхтонкие расщепления хаотически меняются, вызывая релаксационные переходы. В работе [2] получены формулы

$$4/T_1 = (8\pi^2/45) \left(\Delta g \beta H_0 + b I_2\right)^2 h^{-2} \tau_c / (1 + 4\pi^2 v_0^2 \tau_c^2), \tag{1}$$

$$(1/T_{9}^{'})^{2} = (32\pi / 45) (\Delta g \beta H_{0} + bI_{7})^{2}h^{-2} \operatorname{arc} \operatorname{tg} (2\tau_{c} / T_{9}^{'}),$$
 (2)

где T_1 и $T_2^{'}$ —времена парамагнитной релаксации; $\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp}$ ж $b = A_{\parallel} - A_{\perp}$ —величины анизотропии g-фактора и константы сверхтонкого расщепления соответственно; τ_c — характеристическое время (время «корреляции») броуновского вращения комплексов; ν_0 — частота Лармора. Ширипа сверхтонких компонент приближенно равна

$$\Delta v \cong 1 / \pi T_2' + 1/2\pi T_1.$$
 (3)

Достаточно полная экспериментальная проверка тсории никсм не производилась. Мак-Гарви [3] подставил в формулы (1) — (3) найденисе им для монокристалла ацетилацетоната меди СиАс $_2$ (Ас $^-$ пои ацетилацетона, значение $\Delta g=0,209$, предполагаемое для этого же монокристалла значение b/h=559~Meu, и, приняв $\tau_c{\sim}10^{-11}$ сек., получил качественное совпадение вычисленных значений Δv с пириной сверхтонких компонент в спектре раствора ацетилацетонатных комплексов меди в диоксане, измеренном на частоте $v_0 \simeq 9000~Meu$. Однако позднее для разбавленных монокристаллов CuAc $_2$ было найдено [4] отрицательное значение b/h ($A_{\parallel}=-1,60\times \times 10^{-2}~cm^{-1},~A_{\perp}=-0,49\times 10^{-2}~cm^{-1})$, приводящее к возрастанию теоретической ширины сверхтонких компонент в последовательности $\Delta v_{+^3/2} < \Delta v_{-^4/2} < \Delta v_{-^4/2} < < \Delta v_{-^3/2}$, прямо противоноложной наблюдаемой на опыте *. Изложенное свидетельствует о неподтвержденности теории, но еще не опровергает ее, так как не ясно, насколько вообще правомерно полное отождествление параметров спинового гамильтониана для кристаллов с таковыми для жидких растворов.

Экспериментальная часть

Мы исследовали зависимость формы спектров сверхтонкой структуры для разбавленных растворов комплексов двухвалентной меди от значений параметров τ_c и ν_0 . Варьирование τ_c достигалось использованием растворителей различной вязкости и природы (вода, гликоли, глицерин, хлороформ, диоксан, водно-этаноламиные и другие смеси), введением (в хлороформные и диоксановые растворы) полистирола, переохлаждением растворов в жидком кислороде. С другой стороны, большой интервал значений τ_c перекрывался за ечет замены одних изучаемых комплексов другими. С целью выяснения зависимости от ν_0 , измерения были выполнены на двух частотах: трехсантиметрового диапазона волн, ν_0 , = 1569 Meq.

Исследовались растворы аммиачных $Cu (NH_3)_4^{2+}$, этилендиаминных $CuEn_2^{2+}$, моноэтаноламинных $CuEtm_3^{-}$, диэтаноламинных $CuDetm_3^{-}$, и ацетилацетонатных

^{*} Индексы при $\Delta \mathbf{v}$ указывают значение $\boldsymbol{I}_{\mathbf{z}},$ которому данная ширина соответствует.

CuAc+, CuAc2 комплексов меди (En — молекула этилендиамина; Etm-

этаноламина; DEtm^- — ион диэтаноламина; Ac^- — ион ацетилацетона) *. Растворы комплексных ионов $\mathrm{Cu}\,(\mathrm{NH_3})_4^{2^+},\,\mathrm{CuEn}_2^{2^+},\,\mathrm{CuEtm}_3^-,\,\mathrm{CuDEtm}_3^-,\,\mathrm{CuAc}^+$ образуются, если в раствор азотнокислой меди Cu(NO₃₎₂ 3H₂O прилить в необходимом количестве соответствующий реактив (концентрированный водный аммиак, этилендиамин, моноэтаноламин, диэтаноламин или ацетилацетон). Для приготовления 0,15 М водных растворов комплексов CuEn_2^{2+} и CuEtm_3^- вполне достаточно \sim 5 объеми. % добавки реактивов — этилендиамина или моноэтаноламина. Еще меньшее количество реактива (ацетилацетона), — 4 объеми. %, требовалось для приготовления 0,15 M растворов комплексов СиAc+. В остальных случаях из расчета на 0,15 M концентрацию комплексов бралось — 10 объеми. % реактива. Для приготовления растворов комплеков бралось — 10 объеми. %сов CuAc2 была синтезирована твердая комплексная соль такого же состава (CuAc2), которая затем растворялась в диоксане или хлороформе.

В целях достижения возможно лучшего отношения сигнал/шум, сравнительно высокая концентрация растворов $(0,15\ M)$ применялась всегда, когда этому не препятствовала ограниченная растворимость комплексов. Было установлено, что переход к концентрациям ниже $0,15\ M$ не приводит к существенному изменению формы наблю-

даемых сигналов.

ГОбсуждение результатов

На рис. 1 представлены осциплограммы спектров парамагнитного поглощения, полученные на частоте v_{0_1} для 0.15~M растворов комплексов $\operatorname{Cu}(\operatorname{NH}_3)_4^{2+}$ (рис. 1,a-e), $\operatorname{CuEn}_2^{2+}$ (рис. 1,e-e), CuEtm_3^- (рис. $1,\infty-\kappa$) и

Рис. 1. Осциллограммы спектров электронного парамагнитного поглощения в растворах комплексов двухвалентной меди, полученные при частоте осциллирующего магнитного поля $v_{0_1}=9395~MeV$ и комнатной температуре. Концентрация растворов $0.15 \,\text{моль/л.}$ а — ионы Cu (NH₃)²⁺в воде; δ — то же в воде, содержащей ~ 25 объеми. % глицерина; s — то же в диэтиленгликоле; г — ионы CuEn 2+ в воде (En — молекула этилендиамина); ∂ — то же в воде с добавкой \sim 20 объемн. % глицерина; e — то же в этиленгликоле; ж — ионы CuEtm3 в воде (Etm^- — ион моноэтаноламина, $H_2NCH_2CH_2O^-$); s — toже в воде, содержащей ~ 25 объемн. % моноэтаноламина, u — то же в воде, содержащей ~ 50 объемн % моноэтаноламина; k — то же в этиленгликоле; Λ — поны CuD Etm. в воде (DEtm - ионы диэтаноламина)

 $CuDEtm_3^-$ (рис. 1, Λ). На рис. 1, $A-\Lambda$, направлению по горизонтали слева направо соответствует рост значений д-фактора (понижение напряженности постоянного магнитного поля H_0). Узкие линии слева от спектров, или непосредственно на них (при частоте v_{0_2}),— сигналы от свободного радикала α, α-дифенил-β-пикрилгидразила, использованного для калиб-

^{*} В отношении эта ноламинных комплексов достоверно известно координационное число [5]; суммарный заряд этих комплексов указан предположительно.

ровки поля H_0 . В условиях сильных полей, которые реализуются при частоте v_0 , спектры должны состоять из четырех компонент сверхтонкой структуры, отвечающих значению ядерного спина изотопов Cu⁶³/Cu⁶⁵, равному $^{3}/_{2}$. Для водного раствора комплексов Cu $(NH_{3})_{4}^{2+}$ (рис. 1,a) эти компоненты из-за большой своей ширины оказались неразрешенными. Кривая имеет колоколообразную форму с шириной $\Delta H \sim 29 \hat{3}$ э и g-фактором ~ 2,10. Однако, если вязкость водного раствора несколько повысить, добавив глицерин (~ 25 объемн. %), то ширина компонент уменьшается и сверхтонкая структура становится отчетливо заметной (рис. 1,б). Все четыре компоненты спектра на рис. 1,6 примерно одинаковой интенсивности и ширины. Такой симметричный спектр для растворов меди наблюдается впервые. При еще большем повышении вязкости раствора спектр от ионов Cu (NH₃)₄²⁺ принимает обычный асимметричный вид (рис. 1,6): происходит возрастание ширины сверхтонких компонент с ростом ядерного магнитного квантового числа I_z . По этой причине в спектре на рис. 1,6 видны лишь три компоненты. Четвертую компоненту, отвечающую значению $I_z={}^{3}/_{2}$ (должна быть крайней справа), не позволяет обнаружить большая ее ширина. Сравнивая влияние на спектр от водного раствора Cu (NH₃)₄²⁺ добавок, близких по химической природе, но сильно отличающихся по вязкости η жидкостей, таких, как глицерин $(\eta_{25^{\circ}} = 945)$, диэтиленгликоль $(\eta_{25^{\circ}} = 30)$ и этиленгликоль $(\eta_{30^{\circ}} = 13,6)$, всякий раз, когда примерно совпадала результирующая вязкость растворов, мы наблюдали исчезновение различий в спектрах.

Действие, аналогичное повышению вязкости, оказывает увеличение размеров комплексных частиц. Обратимся к рис. 1, a, e, m, n. Вязкость растворов здесь почти одинакова, поскольку используется один и тот же растворитель — вода *. Но не одинаковы размеры комплексных ионов; они нарастают в последовательности $Cu(NH_3)_4^{2+}(puc. 1,a)$, $CuEn_2^{2+}(puc. 1,e)$, $CuEtm_3^-(puc. 1,m)$, $CuDEtm_3^-(puc. 1,n)$. В соответствии с этим, спектр с неразрешенной структурой на рис. 1,a переходит в почти симметричный спектр на рис. 1,e, в асимметричный спектр на рис. 1,m, и еще более асимметричный спектр на рис. 1,m, и еще более асимметричный спектр возрастание асимметрии спектров под влиянием вязкости для растворов комплексных ионов $CuEn_2^{2+}(puc. 1, \partial, e)$ и $CuEtm_3^-(puc. 1, \partial, u, \kappa)$. Характер явления сохраняется тем же, каким он установлен на

примере комплексов $Cu (NH_3)_4^{2+}$.

Общий вывод, который можно сделать на основании кривых рис. 1, состоит в том, что асимметрия спектров (возрастание ширины сверхтонких компонент с ростом ядерного магнитного квантового числа I_z) зависит от характеристического времени броуновского вращения комплексов τ_c . При повышении вязкости растворов, или увеличении размеров комплексных частиц, время τ_c , удлиняясь, вызывает появление (усиление) асимметрии спектров. Очевидно, не следует учитывать роль броуновского трансляционного движения, так как зависящее от него диполь-дипольное взаимодействие комплексов при выбранных концентрациях растворов пренебрежимо мало.

Обнаруженная зависимость асимметрии спектров от τ_c полностью противоречит существующей теории [2]. Действительно, по формулам (1)—(3) асимметрия характеризуется двучленом $(\Delta g \beta H_0 + b I_z)^2$, в который

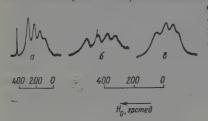
параметр τ_c вообще не входит **.

^{*} Небольшие различия в вязкости были вызваны добавками реактивов, необходимых для образования комплексов.

^{**} Некоторую зависимость асимметрии спектров от τ_c по формулам (1)—(3) все же можно получить, если учесть, что при $2\tau_c\ll T_2$, $1/T_2'\sim (\Delta~g\beta H_0+bI_2)^2$, а при $2\tau_c\sim T_2'$. $1/T_2'\sim (\Delta~g\beta H_0+bI_2)^2$. Однако такая зависимость прямо противонсложна наблюдаемой на опыте.

При варьировании состава растворителя и, в особенности, при переходе от одних комплексов к другим, изменения происходят не только в броуновском движении. Одновременно, в той или иной мере, меняются локальные электрические поля, действующие на ионы меди. Не исключены и частичные изменения типа химической связи ионов меди с лигандами. Однако зависимость асимметрии спектров от τ_c выражена совершенно отчетливо и изменениями других параметров не перекрывается. Скорее всего, это обусловлено отсутствием тонких расщеплений вследствие значения электронного спина меди $S={}^{1}/{}_{2}$.

Было изучено действие вязкости, образующейся за счет растворения полистирола. Макроскопические по размерам, не имеющие химиче-



ски активных групп, молекулы полистирола вряд ли могут существенно влиять на ближайшее электрическое окружение понов меди. Однако даже

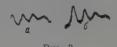


Рис. 2 Рис. 3 Рис. 2. Осциллограммы спектров электронного парамагнитного поглощения в рас-

творах синих ацетплацетопатных комплексов меди CuAc2, полученные при частоте $\mathbf{v}_{0,1}=9395~Meu$ и компатиой температуре (Ac $^-$ ион ацетилацетона). Концентрация растворов $\sim 0.03~\text{моль/л.}~a$ — раствор в хлороформе; δ — то же, добавлен полистирол

Рис. 3. Осциллограммы спектров электронного парамагнитного поглощения в дноксановых растворах ацетилацетонатных комплексов меди, полученные при компатной температуре: $a - \sim 0.05~M$ раствор синих комплексов CuAc2 при частоте $v_{0_2} = 9395~Meu;$ beta — то же при частоте $v_{0_2} = 1569~Meu;$ beta — о.45 beta раствор зеленых комплексов CuAc4 при частоте $v_{0_2} = 1569~Meu$

сравнительно небольшое число длинных и изогнутых молекул полистирола при своем движении, зацепляясь друг за друга, ограничивает подвижность жидкости, создавая высокую вязкость. На рис. 2, а показан спектр от раствора ацетилацетонатных комплексов CuAc2 в хлороформе, а на рис. 2, б — спектр от того же раствора, но содержащего полистирол, в количестве, обеспечивающем вязкость, несколько превышающую вязкость глицерина. Иструдно заключить, что и вязкость, созданная питевидными макромолекулами полистирола, приводит к возрастанию асимметрии спектров. Отмеченное действие полистирола было установлено и на примере растворов CuAc2 в диоксане.

Перейдем к рассмотрению эффектов, связанных с изменением частоты ларморовской прецессии v_0 . На рис. 3,a изображен спектр от ацетилацетонатных комплексов CuAc2 в диоксане, полученный на частоте v_{01} . Это тот самый спектр, на котором проверялась теория Мак-Коннела в работе [3]. Из-за узости компонент, даже при очень большой асимметрии, достигается полное разрешение. На частоте v_{01} форма спектра становится совершенно иной (рис. 3,6). Сверхтонкие компоненты, соответствующие значениям $I_z = -^3/2$, $-^{1/2}$, $+^{1/2}$, теперь имеют одинаковую интенсивность и ширину. Компонента $I_z = ^3/2$ (крайняя справа) шире остальных и сдвинута по направлению роста поля H_0 . В спектре сверхтонкой структуры для водных растворов Mn^{2+} такое же расширение и сдвиг па частоте v_{02} испытывают компоненты $I_z = ^{5/2}$ и $I_z = ^{3/2}$. Очевидно, при частоте v_{02} начинает осуществляться переход к условиям промежуточных полей, затрагивающий компоненть спектра, лежащие на стороне меньших значений поля H_0 . Поскольку аномальность компоненты стороне меньших значений поля H_0 . Поскольку аномальность компоненть компоненть спектра,

ненты $I_z = \frac{3}{2}$ (рис. 3,6) определяется общими условиями разрешения спектров на частоте уо2, можно констатировать, что в результате шестикратного понижения ларморовской частоты $(v_{0_1}/v_{0_2} \sim 6)$ произошло устранение причин, ответственных за асимметрию спектра на рис. 3,a. Очевидно, асимметрия спектров возникает (усиливается) не только с ростом τ_c, но и ν₀. Заметим, что спектры с одинаковой интенсивностью и шириной компонент для области практически реальных, т. е. не слишком больших значений v_0 , вообще не предсказываются теорией [2]. Приходим к следующему выводу, который, как будет показано ниже, подтверждается рядом других опытных фактов и позволяет с единой точки зрения интерпретировать всю совокупность результатов измерений. Наблюдаемая для растворов комплексов меди асимметрия спектров в действительности является не релаксационным эффектом [2], [3], а обусловлена наличием неразрешенной структуры сверхтонких компонент. Важно соотношение между характеристической частотой броуновского вращения комплексов, $ω_c = 1/τ_c$, и ларморовской частотой. Если имеет место «медленное» вращение (в смысле $\omega_c < 2\pi v_0$), то анизотропные параметры спинового гамильтониана полностью не усредняются за период ларморовской прецессии электронного спина и дают вклад в ширину сверхтонких компонент. В силу того, что для комплексов меди константа сверхтонкого расщепления анизотропна ($|A_{\perp} - A_{\perp}| \gg 0$), структурное уширение должно зависеть от I_z .

Таким образом, все асимметричные спектры, относящиеся к частоте v_{01} (рис. $1, 6, \bar{\partial} - \Lambda$; рис. 2; рис. 3, a) свидетельствуют, что в растворах, от которых эти спектры получены, броуновское вращение комплексов происходит с характеристическим временем τ_c длиннее, чем $\tau_{01} = 1/2\pi v_{01} =$ $= 1,7 \cdot 10^{-11}$ сек. С другой стороны, для небольших по размеру комилексов Си $(NH_3)_4^{2+}$ в воде (рис. 1,*a*) время τ_c по меньшей мере в 2,5 раза короче τ_{01} , т. е. $\lesssim 0.7 \cdot 10^{-11}$ сек., ибо увеличение вязкости водного раствора аммиачных комплексов в ~ 2.5 раза за счет добавления глицерина (рис. 1.6), вызывает лишь сужение компонент и разрешение сверхтонкой структуры, но кривая все еще остается симметричной. Асимметричный на частоте v_{01} chektp of ghokcahoboro pactbopa kominekcob CuAc₂ (puc. 3,a) hepeстает быть таковым на частоте v_{02} (рис. 3,6). Следовательно, характеристическое время броуновского вращения ацетилацетонатных комплексов $CuAc_2$ в диоксане длиннее $\tau_{01}=1,7\cdot 10^{-11}$ сек., но еще не превосходит $au_{02} = 1/2\pi v_{02} = 1,0\cdot 10^{-10}$ сек. Меньшей подвижностью в диоксане обладают «зеленые» ацетилацетонатные комплексы CuAc+: судя по неодинаковой ширине компонент относящегося к частоте v_{02} рис. 3, 6, время молекулярной переориентации этих комилексов $\tau_c > \tau_{02}^*$. Вероятно, в среде с очень низкой диэлектрической проницаемостью (є дноксана ~ 2) несущие положительный заряд комплексы СиАс+ укрупняются, присоединяя анионы NO₃ и диполи Cu (NO₃)₂· 3H₂O, использованной для приготовления растворов (см. выше).

Форма спектра на рис. 3,6, при которой средние компоненты $I_z=\pm^{-1/2}$ уже крайних компонент $I_z=\pm^{-3/2}$, есть такое же закономерное следствие условия «медленного» вращения на частоте \mathbf{v}_{0z} ($\mathbf{\tau}_c>1/2\pi\mathbf{v}_{0z}$), каким при «медленном вращении на частоте \mathbf{v}_{0z} ($\mathbf{\tau}_c>1/2\pi\mathbf{v}_{0z}$), каким при «медленном вращении на частоте \mathbf{v}_{0z} , ($\mathbf{\tau}_c>1/2\pi\mathbf{v}_{0z}$) являлось возрастание ширины сверхтонких компонент с ростом I_z . На частоте \mathbf{v}_{0z} , в связи с шестикратным понижением резонаисного значения поля H_0 , один из источников структурного уширения сверхтонких компонент—аимотропия g-фактора — утрачивает свою эффективность. Остается структурное уширение, обязанное анизотропии сверхтонких расщеплений. Последнее же, естественно, должно быть большим при большем абсолют-

^{*} Растворы комплексов CuAc+ и CuAc2 не идентичны по окраске. Первые из них, в зависимости от природы растворителя, принимают различные оттепки зеленого цвета, вторые — синего.

ном значении I_z . Кроме того, в спектре на рис. 3, ϵ , подобно тому как это отмечалось в отношении спектра на рис. 3, ϵ , сказывается приближение к условиям промежуточных полей, вызывающее искажение компоненты $I_z = \frac{3}{2}$.

На рис. 4 верхний горизонтальный ряд осциллограмм относится к растворам комплексов $CuEtn_2^{2+}$, нижний—к растворам комплексов $CuEtm_3$. Все измерения выполнены на частоте v_{02} . Показано последовательное изменение форм спектров в очень широком диапазоне возрастания вязкости, включающем вязкость стеклообразного состояния. Спектры на рис. 4,a и θ , полученные для водных растворов, различаются между собою по форме совершенно так же, как спектры на рис. $3, \theta$ и θ . Отсюда, учиты-



вая изложенное при обсуждении последних, заключаем, что в воде частота вращения этилендиаминных комплексов ${\rm CuEn_2^{2+}}$ выше частоты вращения моноэтаноламинных комплексов ${\rm CuEtm_3^{-2}}$. Впрочем, это же однозначно вытекало и из результатов измерений на частоте v_{0_1} : спектр от водного раствора ${\rm CuEn_2^{2+}}$ на рис. 1, ε почти симметричен, тогда как спектр от водного раствора ${\rm CuEtm_3^{--}}$ на рис. 1, ε обладает хорошо выраженной асимметрией. По данным измерений на двух частотах, v_{01} и v_{02} , находим: характеристическое время броуновского вращения в воде для комплексов ${\rm CuEn_2^{2+}}$ лишь немногим больше 1,7 \cdot 10⁻¹¹ сек.; а для комплексов ${\rm CuEtm_3^{--}}$ превышает 10⁻¹⁰ сек. Остается не выясненным, только ли различие в размерах комплексов ${\rm CuEn_2^{2+}}$ и ${\rm CuEtm_3^{--}}$ является причиной столь существенного различия в их вращательной подвижности. Возможно, определенные коррективы вносит сольватационное взаимодействие.

Осциллограммы 4,e и u получены от переохлажденных глицериновых растворов комплексов ${\rm CuEn}_2^{2+}$ и ${\rm CuEtm}_3^{-}$ при $\sim 90^\circ{\rm K}$. Несколько неожиданная форма кривых качественно вполне объяснима. В отличие от спектров сверхтонкой структуры умеренно вязких жидких растворов, где положение максимумов поглощения приблизительно описывается «изотропным» спиновым гамильтонианом с параметрами $g_0=^{1/3}$ ($g_{\parallel}+2g_{\perp}$) и $a_0=^{1/3}$ ($A_{\parallel}+2A_{\perp}$), спектр переохлажденного раствора является суперпозицией спектров от хаотически ориентированных в поле H_0 парамагнитных частиц («микрокристалликов»). В зависимости от угловых координат, частицы переохлажденного раствора распределяются по значениям g-фактора в пределах $g_{\parallel} \div g_{\perp}$ и по значениям константы сверхтонкой связи в пределах $A_{\parallel} \div A_{\perp}$. Для комплексов меди обычно справедтонкой связи в пределах $A_{\parallel} \div A_{\perp}$. Для комплексов меди обычно справедтонкой связи в пределах $A_{\parallel} \div A_{\perp}$. Для комплексов меди обычно справедтонкой связи в пределах $A_{\parallel} \div A_{\perp}$. Для комплексов меди обычно справедтонкой связи в пределах $A_{\parallel} \div A_{\perp}$. Для комплексов меди обычно справедтонкой связи в пределах $A_{\parallel} \div A_{\perp}$. Для комплексов меди обычно справедтонкой связи в пределах $A_{\parallel} \div A_{\perp}$. Для комплексов меди обычно справедтонкой связи в пределах $A_{\parallel} \div A_{\perp}$.

ливы следующие соотношения:

$$\partial_{\parallel} > \partial_{0} > \partial_{\perp} \operatorname{m} |A_{\parallel}| > a_{0} | > |A_{\perp}|,$$

причем различия между g_{\parallel} , g_0 и g_{\perp} по сравнению с различиями между $|A_{\parallel}|$, $|a_0|$ и $|A_{\perp}|$ ничтожно малы *. По этой причине зеемановская энергия $g\beta H_0$ всех комплексных частиц в переохлажденном растворе близка к их зеемановской энергии в жидком растворе, но энергия сверхтонкого взаимодействия очень сильно зависит от угла между электрической осьюкомплексов и полем H_0 . В итоге, поскольку на частоте v_{02} уже в жидких растворах, т. е. при константе сверхтонкого расщепления ао, намечался переход к условиям промежуточных полей, становится очевидным, что на частоте v_{02} в переохлажденных растворах комплексы с константой A_{\parallel} , или достаточно близкой к A_{\parallel} , должны находиться в условиях промежуточных (а, может быть, и слабых) полей, и комплексы с константой A_{\perp} , или достаточно близкой к A_{\perp} ,— в условиях сильных полей. Именно выполнению условий промежуточных (слабых) полей для части парамагнитных ионов переохлажденного раствора обязано появление на кривых рис. 4,e и u левых узких пиков ($g \sim 1,93$). Правые, более широкие, пики этих кривых принадлежат ионам, находящимся в условиях сильных полей. Разделение между пиками частично сглаживается наличием комплексов промежуточной ориентации, т. е. с константой $\sim a_0$. Пики содер-

жат следы неразрешенной сверхтонкой структуры.

Не будем подробно останавливаться на обсуждении других осциллограмм на рис. 4, по которым можно проследить последовательное приближение, по мере возрастания вязкости, к форме спектров переохлажденных растворов. В аспекте настоящей работы самое важное здесь то, что, в хорошем соответствии с установленной меньшей вращательной подвижностью комплексов CuEtm, в воде, форма кривой переохлажденного раствора для этих комплексов достигается при много меньших вязкостях растворителя, чем для комплексов СиЕп2+. Действительно, кривая для комплексов CuEtm₃ в глицерине при комнатной температуре (рис. 4, 3) уже в основном не отличается от кривой для застеклованного раствора (рис. 4, и), в то время как для комплексов СиЕп²⁺ в глицерине при той же температуре (рис. 4,в) переход к форме кривой переохлажденного раствора (рис. 4, г) еще только начинается. Форма кривой переохлажденного раствора не могла бы наблюдаться для жидкости, если частота броуновского вращения комплексов была велика по сравнению с частотой анизотропной части сверхтонких взаимодействий. Приравнивая последнюю по порядку величины к сверхтонким интервалам на рис. 1, г и κ , или, что то же, на рис. 4, a и ∂ , получаем дополнительную «опорную точку» $\tau_3 \sim 10^{-9}$ сек., позволяющую грубо оценить времена τ_c комплексов CuEtm₃ и CuEn₂²⁺ в области большой вязкости растворов. Очевидно, в глицериновых растворах при комнатной температуре для комплексов $CuEtm_3 \tau_c \gtrsim 10^{-9} \text{ сек. и для комплексов } CuEn_2^{2^+} \tau_c < 10^{-1} \text{ сек **.}$

Казалось бы, происходящее в результате понижения ларморовской частоты v_0 усреднение структурной ширины сверхтонких компонент должно приводить не только к устранению асимметрии спектров, но и к сужению компонент. Наличие такого сужения, улучшающего условия

^{*} Приведем пример. Для комплексной соли $\mathrm{CuPy_6(NO_3)_2}$ (Ру—молекула ппридина), согласно [6], $g_{\parallel}=2.25$, $g_0=2.12$, $g_{\perp}=2.05$ и $g_{\parallel}\mid g_{\perp}=1.1$, тогда как $\mid A_{\parallel}\mid=190$ д, $\mid a_0\mid<73.4$ д, $\mid A_{\perp}\mid<15$ д и $\mid A_{\parallel}\mid/\mid A_{\perp}\mid>12.7$.

плексов ${\rm CuEtm}_3^-$ и ${\rm CuEn}_2^{2+}$ не в чистом глицерине, а в смесях примерно девяти объемных частей глицерина с одной объемной частью моноэтаноламина или этилендиамина.

разрешения спектров, отмечалось в работе [7]. Однако оно не всегда выражено достаточно отчетливо (ср., например, рис. 3, a и $6; 1, \varepsilon$ и 4, a). Вероятнее всего, при понижении ларморовской частоты в связи с понижением резонансного значения поля H_0 укорачивается спин-решеточное время парамагнитной релаксации T_1 , вызывая тем самым расширение компонент по принципу неопределенности. Предполагаемая зависимость времени T_1 от поля H_0 является обычной для твердых парамагнитных солей [8]. Согласно измерениям П. Г. Тишкова [9] время T_1 укорачивается с уменьшением поля H_0 и в жидких растворах Mn^{2+} . По-видимому, этот же эффект в той или иной мере свойствен растворам комплексных солей меди.

Выше рассматривалось сужение сверхтонких компонент в спектре от понов Cu $(NH_3)_4^{2+}$, происходящее при повышении вязкости (рис. 1, aи б). Тенденция к сужению компонент под влиянием вязкости обнаруживается и на других примерах (ср. рис. 1, г и д; 2, а и б). Наблюдаемая вависимость не описывается теорией сужения движением [10], предсказывающей для удлиняющегося т монотонное расширение каждой сверхтонкой компоненты. Полагаем, что в данном случае проявляется еще одна, до сих пор нами не учитывавшаяся сторона влияния вязкости: дополнительная вязкость, «сковывая» броуновское движение и уменьшая вероятность столкновения комплексов с молекулами растворителя, должна приводить к уменьшению затухания валентных колебаний в пределах комплексных частиц. С. А. Альттулер и К. А. Валиев [11] установили связь между собственными колебаниями парамагнитных комплексов в растворах и шириной линий парамагнитного резонанса. Согласно общим предпосылкам теории этих авторов, ширина линий Δv для комплексов меди ($S={}^{1}/{}_{2}$) при прочих равных условиях пропорциональна величине $\tau/(1+\omega_b^2\tau^2)$, где τ — время, характеризующее затухание валентных колебаний, и ω_{ab} — частотный интервал между двумя низшими орбитальными уровнями парамагнитного пона. По произведенной оценке [11] $\omega_{ab}^2 \tau^2 \gg 1$, откуда $\Delta v \sim 1/\omega_{ab}^2 \tau$. Поскольку с ростом вязкости т удлиняется, последнее соотношение позволяет объяснить результаты пзмерений. На удлинение т с понпжением кинетической энергии движения частиц однозначно указывает происходящее при этом сужение линий характеристических колебаний связей в спектрах комбинационного рассеяния жидкостей (см., например, [12].)

Выводы

1. Выяснена природа аномалии ширины сверхтонких компонент в спектрах электронного парамагнитного резонанса растворов комплекспых солей двухвалентной меди.

2. Установлена возможность по виду сверхтопкой структуры, полученной на двух близлежащих ларморовских частотах, одна из которых выше, а другая — ниже характеристической частоты броуновского вращения комплексов, $\omega_c = 1/\tau_c$, производить непосредственное определение частоты ω_c (времени τ_c).

Физико-технический институт Казанского филиала АН СССР Поступила 28.11.1960

- 1. B. R. McGarvey, J. Phys. Chem., 60, 71, 1956.
 2. H. M. McConnell, J. Chem. Phys., 25, 709, 1956.
 3. B. R. McGarvey, J. Phys. Chem., 61, 1232, 1957.
 4. A. H. Maki, B. R. McGarvey, J. Chem. Phys., 29, 31, 1958.
 5. A. И. Ривкинд, Ж. неорган. химин, 2, 1263, 1957.
 6. H. Abe, M. Ohtsuka, J. Phys. Soc. Japan, 11, 896, 1956.

- 7. Б. М. Козырев, А. И. Ривкинд, Докл. АН СССР, 127, 1044, 1959.

- 8. К. Гортер, Парамагнитная релаксация, Изд. иностр. лит., 1949.
 9. П. Г. Тишков. Ж. эксперим. и теор. физ., 36, 1337, 1959.
 10. R. Киро, К. Тошіта, J. Phys. Soc. Japan, 9, 888, 1954.
 11. С. А. Альтшулер, К. А. Валиев, Ж. эксперим. и теор. физ., 35, 947, 1958.
- 12. Материалы X Совещания по спектроскопии. Том I, Изд. Львовского гос. ун-та, 1957.
- 13. П. Дебай, Полярные молекулы, М., 1934.

PARAMAGNETIC RESONANCE IN SOLUTIONS OF COMPLEX COPPER SALTS AND THE FREQUENCY OF BROWNIAN ROTATION OF THE COMPLEXES

A. I. Rivkind (Kazan')

Summary

It has been shown that McConnell's relaxation theory does not explain the asymmetry in the spectra of solutions of divalent copper complexes where the width of the hyperfine components depends upon the values of the nuclear magnetic quantum number Iz. Actually this dependence is not a relaxation effect, but is due to the existence of an unresolved structure of the hyperfine component. Due to retarded Brownian rotation of the complex particles, the anisotropic parameters of the spin hamiltonian are not completely averaged out during the period of Larmor precession of electron spin and contribute to the width of the hyperfine component. Asymmetry of the spectra arises and strengthens as the Brownian rotation frequencies of the complexes diminish and also with arise Larmar's frequency. The determinative factor ts the ratio between the characteristic frequency of Brownian rotation and the Larmor frequency. On this basis it becomes possible to directly determine from the appearance of the hyperfine structure spectra, the characteristic frequency of the Brownian rotation of the complexes. Such determination was made on a number of examples. The information obtained may be used for studying the solvatation of complexes.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

О СВЯЗИ МЕЖДУ КОЭФФИЦИЕНТАМИ В ФОРМУЛАХ ЭТВЕША И ТРУТОНА

Н. Я. Янсон

Между коэффициентом K_{σ} в формуле Этвеша

$$\sigma_{M} = K_{\sigma} (T_{KD} - t) \tag{1}$$

и коэффициентом $K_{\scriptscriptstyle \mathrm{TD}}$ в формуле, предложенной Трутоном —

$$\frac{L_{\text{BHH}}}{T_{\text{LUPH}}} = K_{\text{TP}} = 21 \ \kappa a \Lambda \cdot \epsilon p a \partial^{-1} \tag{2}$$

(где $T_{
m Kp}$ — критическая температура; t — температура, при которой определено поверхностное натяжение; $K_{\sigma}=2.12~$ $_{2}pz\cdot c_{M}^{-2}\cdot \epsilon pa\partial^{-1};~$ σ_{M} — молярная поверхностная энергия, $L_{
m kBH}$ — скрытая теплота испаревия при абсолютной температуре кипения; $T_{
m кип}$ — абсолютная температура кипения), может быть установлена взаимосвязь.

Если коэффициент формулы Этвеша выразить в $\kappa a \cdot c M^{-2} \cdot \epsilon p a \partial^{-1}$:

$$K_{\sigma_{\text{HAJJ}}} = 5.07 \cdot 10^{-8} \, \text{kas.cm}^{-2} \cdot \text{spad}^{-1},$$

то нетрудно убедиться, что отношение между коэффициентами K_{rp} и K_{σ} в формулах (1) и (2) имеет определенное физическое значение:

$$\frac{K_{\rm TD}}{K_{\sigma_{\rm RAT}}} = \frac{21}{5.07 \cdot 10^{-8}} = 4.1 \cdot 10^{8} = 4.836 \ N^{1/s} \ \rm cm^{2}.$$

где N — число Авогадро; 4,836 — коэффициент из формулы

$$S_{co} = 4,836 V_{III}^{2/8}$$

 $S_{
m c\phi}=4,836~V_{
m m}^{2/s},$ где $S_{
m c\phi}$ — поверхностная площадь шара; $V_{
m m}$ — объем шара. Исходя из этого соображения, нами была сделана попытка расшифровать физическое значение этой зависимости. Известно, что в формуло $S_{
m comp}$

Известно, что в формуле Этвеша

$$\sigma_M=\sigma V^{\mathrm{2/_3}}=\sigma\left(rac{M}{d}
ight)^{\!\!\mathrm{2/_3}}$$

сравнивается поверхностная энергия различных жидкостей на поверхности куба с объемом

$$V = \frac{M}{d}$$
,

где M — молекулярный вес; d — плотность.

Вычислим суммарную поверхностную энергию всех молекул одного моля, допуская, что каждая молекула жидкости, переходя в парообразное состояние, прпобретает поверхность, поверхностное налижение и поверхностную энергию. Если объем моля M/d, то объем одной молекулы M/dN, и для сферических моле-

кул

$$\frac{M}{dN} = \frac{4}{3} \pi r^3,$$

откуда радиус молекулы

$$r = \sqrt[3]{3M/4\pi dN}.$$

Далее, из площади поверхности одной молекулы $4\pi r^2$ вычисляем суммарную площадь поверхности всех молекул одного моля S:

$$S = 4\pi r^2 N = 4,846 N^{1/2} V^{5/3}$$

Подставляя вместо N значение 6,02·10²³, получаем для сферических молекул формулу

$$S' = 4,084 \cdot 10^8 V^{3/8}.$$

В случае кубической формы молекул суммарная поверхность молекул одного моля $S'' = 5.067 \cdot 10^8 V^{2/3}$

Если формулу Этвеша напишем в виде

$$\sigma V^{2/3} = K_{\sigma} (T_{KD} - t),$$

то после умножения на $4,836 N^{1/3}$ получим

$$\sigma \cdot 4,836 \ N^{1/s} V^{2/s} = K_{\sigma} \cdot 4,836 \ N^{1/s} (T_{KD} - t) \tag{4}$$

и, выражая, по (3), 4,836 $N^{1/3}$ через S, получаем формулу

$$\sigma S = K_{\sigma} \cdot 4.836 \ N^{1/s} (T_{\rm HD} - t).$$

Подставляя числовое значение N и $K_{\sigma}=2{,}12$ эрг $\cdot c_{M}^{-2}\cdot c_{P}a\partial^{-1}$ после перевода эргов в калории

 $\sigma_{\text{кал}}S = 20.5 (T_{\text{кр}} - t)_{\text{кал}}$

Обозначим суммарную поверхностную энергию всех молекул одного моля σS через Σ, в отличие от принятого в формуле Этвеша обозначения для молярной поверхностной энергии ом.

Тогда, по аналогии с формулой Этвеша,

$$\sigma_M = 2.12 (T_{\rm KD} - t),$$

 $\sigma_M = 2.12\,(T_{
m Hp} - t),$ для суммарной поверхностной эпергии всех молекул одного моля получаем выражение

 $\Sigma=20,5~(T_{
m Hp}-t)$ кал (5) Как видно, температурный коэффициент суммарной поверхностной энергии молекул практически совпадает с коэффициентом Трутона.

Далее возможно вычислить переходный коэффициент между зависимостями Этве-

Из уравнения (4), после умножения 4,836 N⁴/₂ на коэффициент, переводящий эрги в калории, получаем

 $4.836 \cdot 8.445 \cdot 10^{7} \cdot 2.39 \cdot 10^{-8} = 9.76$.

Используя этот коэффициент, можем написать:

$$K_{\sigma} \cdot 9.76 = K_{\mathrm{Tp}}$$

Для иллюстрации пригодности полученного коэффициента в таблице для ряда неассоциированных веществ приведены коэффициенты Этвеша и Трутона, а также коэффициент, вычисленный по (6).

Вещество	K_{σ} , spe-spa θ^{-1} (no [1])	К _{Тр} , кал (по [2])	Ктр, кал вычис- ленные по (6))	Вещество	K_{σ} , $spe spa \partial^{-1}$ (uo [1])	К _{Тр} , кал (по [2])	Ктр, кал (вычас- ленные по (6))
Азот Кислород Аргон Хлор Кремний тетрахлори- стый Эфир диэтиловый	2,00 1,92 2,02 2,10 2,03	18,4 18,1 17,8 20,4 20,7	19,5 18,7 19,7 20,5 19,8	Углерод тетрахлори- стый Бензол Гексан Анилин Пиридин	2,02 2,05 2,11 2,05 2,23	20,5 21,2 20,0 21,1 21,8	19,7 20,0 20,6 20,0 21,8

Из таблицы видно, что $K_{_{
m TD}}$, вычисленный для неассоцпированных жидкостей по (6), имеет тот же уровень точности, что и правила Этвеша и Трутона.

Выводы

1. Допуская, что при испарении каждая молекула жидкости, переходя в парообразное состояние, приобретает поверхность, суммарная поверхностная энергия всех молекул одного моля:

$$\sum = S \sigma_{\kappa a \Lambda}.$$

2. Коэффициент пропорциональности между суммарной поверхностной энергией молекул одного моля и температурой в выведенной пами формуле (5) близок к величине коэффициента формулы Трутона.

3. Между коэффициентами формул Этвеша и Трутона установлено соотношение: 9,76 $K_{\sigma}=K_{\mathrm{Tp}}$.

Латвийская С.-х. академия Кафедра химии

Поступила 7.XII.1959

ЛИТЕРАТУРА

- 1. A. Eucken, Grundriss der physikalischen Chemie, Leipzig, 1959. 2. Справочник химика, Госхимиздат, 1951.

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ БОРА МЕТОЛОМ ХИМИЧЕСКОГО ОБМЕНА

КОМПЛЕКСНОЕ СОЕДИНЕНИЕ ТРЕХФТОРИСТОГО БОРА С ФЕНЕТОЛОМ

Г. М. Панченков, А. В. Макаров и Л. И. Печалин

В наших предыдущих статьях [1-5] рассматривалось применение для целей разделения изотопов бора реакций изотопного обмена между трехфтористым бором и его комплексами с анизолом и хлорексом. В одной из вих [2] была высказана мысль о возможности использования для разделения реакции изотопного обмена трехфтористого бора с его фенетольным комплексом:

 $B^{10}F_3 + B^{11}F_3 \cdot C_6H_5OC_2H_5 \rightleftharpoons B^{11}F_3 + B^{10}F_3 \cdot C_6H_5OC_2H_5$.

В данной статье описаны первые результаты, полученные для этой системы. Разделение изотопов бора проводилось на установке, построенной с целью получения изотопа \mathbb{B}^{11} . Конструкция этой установки, а также методика ее работы были описаны ранее [5]. Единственное изменение состояло в том, что применявшаяся раньше стеклянная насадка была заменена на более эффективную насадку из нержавсющей стали (марки 1Х18Н9Т) в виде трехгранных спиралей размером 2 × 2 лим из проволоки дваметром 0,2 мм. Фенетол применялся марки «ч. д. а.» без дополнительной очистки.

При проведении опытов с фенетольным комплексом мы столкнулись с явлением вспенивания этого комплекса при незначительном повышении температуры, что спльно осложнило работу сифона, подающего комплекс в колонну. Температура колонны во время опыта составляла 30°, температура десорбера $\sim 170^\circ$. Скорость подачи комплекса ~ 1 ма/мин. Через 14 час. после начала работы установки из абсорбера была отобрана проба газа для изотопного анализа. В результате масс-спектрометрических анализов *, проведенных по методике, разработанной А. М. Колчиным, с использованием в качестве эмиттера ионов буры [6], было установлено, что изотопное отношение ${\rm B^{11}/B^{10}}$ в образце составляет 5,18 \pm 0,13 (для эталона это отношение было равно 4,09 \pm 0,06), что соответствует общему коэффициенту разделения 1,26.

Выводы

1. Доказано, что между ${\rm BF_3}$ и его комплексом с фенетолом происходит фракционирование изотопов бора, причем легкий изотоп ${\rm B^{10}}$, как и для других комплексов, концентрируется в жидкой фазе.

2. На полутораметровой насадочной колонне через 14 час. работы получен об-

щий коэффициент разделения 1,26.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова Химический ф-т

Поступила 26.XII.1959

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Г. М. Панченков, В. Д. Монсеев и А. В. Макаров, Докл. АН СССР, 112, 659, 1957. 2. Г. М. Панченков, В. Д. Монсеев и А. В. Макаров, Ж. физ.
- химин, 31, 4851, 4957. . М. Панченков, А. В. Макаров и Л. И. Печалин, Вестн. Московск. ун-та, серия «Химия», № 2, 3, 1960.
- 4. Г. М. Панченков, А. В. Макаров и Л. И. Печалин, химии, 34, 2489, 1960. 5. Г. М. Панченков, А. В. Макаров и Г. В. Ромапов, Ж. физ.
- Ж. физ.
- химии, 35, 1315, 1961. 6. А. М. Колчин, В. Ф. Малахов и Г. М. Панченков, Ж. физ. химии. 34, 2124, 1960.

^{*} Авторы благодарны А. М. Колчину и В. Ф. Малахову за проведение этих анализов.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНОГО ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ В ТРОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМАХ АНИЛИН — n-ГЕПТАН — ХЛОРОФОРМ И АНИЛИН — n-ГЕПТАН хлорбензол

Л. С. Палатник и В. Б. Куропятник

Настоящая работа посвящена изучению диаграмм равновесия тройных жидких органических систем анплин — n-гептан - хлорбензол $\hat{\mathbf{u}}$ анилин — \hat{n} -гептан — хлороформ и исследованию межфазного поверхностного натяжения на границе сопряженных растворов.

Методом измерения масс фаз [1,2] нами построены диаграммы равновесия этих систем. Первая система изучалась при 17°, вторая — при 17[2] и 25°. Изучаемые системы относятся к системам с одним бинарным расслаиванием, наблюдающимся в системе анилин — н-гентан. Конноды во второй системе расположены

параллельно друг другу и предельной конноде. В первой системе наблюдается небольшой

эффект солютронии (рис. 1). Измерение межфазного поверхностного натяжения σ_{12} производилось методом максимального давления образования капель на установке П. А. Ребиндера [3] с дополнениями К. Ф. Жигача [4]. Гетерогенная двухфазная двух- или трехкомпонентная смесь выдерживалась в термостате 3-5 час. для установления равновесия. Измерения от производились по 3 раза для каждой точки конноды. Для расчета бралось среднее значение показаний наклонного манометра. Расчет производился по формуле

$$\sigma_{12} = \sigma_{12}^0 \frac{p_x}{p_0} \,, \tag{1}$$

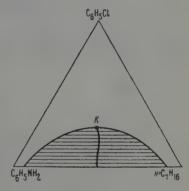


Рис. 1

где σ_{12}^0 — межфазное поверхностное натяжение на стандартной границе раздела бенвол — вода, принятое равным 35,0 вре/см², p_x и p_0 — показания наклонного маномет-

ра соответственно для исследуемой и стандартной границ раздела. По экспериментальным данным строилась графическая зависимость $\lg \sigma_{12} - l_{\mathrm{отн}},$ где $l_{\rm OTH}$ — относительная длина конноды, равная отношению длины конподы к стороне треугольника Гиббса. Из уравнений прямых вида $\lg \sigma_{12} = a l_{\rm OTH} + b$ (рис. 2) получены уравнения зависимости $\sigma_{12}-l_{\mathrm{OTH}}$ в виде экспоненты

$$\sigma_{12} = ne^{kl_{\text{OTH}}}, \qquad (2)$$

где n и k — параметры, значения которых приведены в табл. 1.

В окрестности критической точки изотермической растворимости достаточно даже энергии теплового движения молекул для возпикновения метастабильного коллондного равновесия. Экстраноляция прямых $\lg \sigma_{12} = al_{\rm oth} + b$ до $l_{\rm oth} = 0$ дает оценку величины $\sigma_{12} \sim 0.07 \div 0.10$ эрг/см². Как и следовало ожидать, σ_{12} оказывается порядка

Во второй системе при 17° получены также значения поверхностного натяжения нижней и верхней фаз от и от на границе с воздухом, приведенные в табл. 2, из которой видно, что σ_1 и σ_2 несколько уменьшаются по мере уменьшения конноды, сближаясь при приближении к критической точке. Из табл. 2 видно также, что эмпирическое правило Т. Н. Антонова $\sigma_{12} = \sigma_1 - \sigma_1$ [5], найденное им для некоторых двойных систем, в нашем случае не выполняется ни для двойных, ни для тройных систем. Для исследованных нами и в работе [6] сопряженных растворов всегда имеет место неравенство

$$\sigma_{12} > | \sigma_1 - \sigma_2 |. \tag{3}$$

Легко показать, что неравенство (3) является общим правилом, а правило Антомова— частным. Из теории капиллярности, согласно второй теореме Лапласа, для

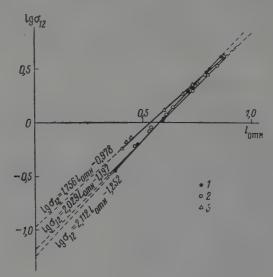


Рис. 2

 $\begin{tabular}{ll} T аблица 1 \\ 3 начения параметров n и k \\ \end{tabular}$

Система	Темпе- ратура, °С	n	k
$C_6H_5NH_2 - \mu - C_7H_{16} - C_6H_5Cl$ $C_6H_5NH_2 - \mu - C_7H_{15} - CHCl_3$ $C_6H_5NH_2 - \mu - C_7H_{16} - CHCl_3$	17 17 25		4,043 4,864 4,677

Таблица 2

Состав сопряженных фаз, $\sigma_{12},~\sigma_{1},~\sigma_{2},~\Delta\sigma$ и $t_{\rm OTH}$ для системы анилин — κ -гептан — хлороформ при 17°

Раствор в анилине			Раствор в гептане						,	
тан	хлоро- форм	анилин	н-гептан	хлороформ	анилин	σ ₁₂	σ ₂	σ ₁	$\Delta \sigma = \sigma_1 - \sigma_2$	LOTH
5,5 6,4 7,2 10,6 13,8 18,7	0,0 5,2 9,9 10,9 21,8 24,9	94,5 88,4 82,9 72,5 64,4 56,4	93,7 87,7 81,2 71,3 61,5 54,5	0,0 5,2 9,9 16,9 21,8 24,9	6,3 7,1 8,2 11,8 16,7 22,6	$\begin{array}{c} 4,0_{6} \\ 3,1_{5} \\ 2,0_{8} \\ 1,0_{6} \\ 0,6_{1} \\ 0,3_{5} \end{array}$	$\begin{bmatrix} 25, 5_8 \\ 23, 9_1 \\ 23, 8_6 \\ 22, 8_0 \\ 22, 1_0 \\ 22, 0_8 \end{bmatrix}$	26,87 24,72 23,99 23,41 22,48 22,29	$\begin{array}{c} 1,3_4 \\ 0,8_1 \\ 0,6_8 \\ 0,4_1 \\ 0,3_6 \\ 0,2_1 \end{array}$	0,880 0,813 0,747 0,610 0,477 0,447

случая равновесия двух жидких фаз имеет место уравнение

$$\sigma_{12} + \sigma_2 \cos \theta = \sigma_1, \tag{4}$$

где в — угол смачивания.

 $\cos \theta = 1$ при $\theta = 0$, т. е. лишь в случае полной смачиваемости сопряженных растворов формула Лапласа переходит в формулу Антонова [5]. В общем случае $(-1 < \cos \theta < 1)$ выполняется неравенство (3), которое остается справедливым для двойных и многокомпонентных гетерогенных систем, находящихся в состоянии

Как следует из наших экспериментальных данных (табл. 2) и из формулы Лапласа (4), угол смачивания в уменьшается по мере сближения составов сопряженных фаз

(т. е. с уменьшением длины конноды).

Выводы

1. Методом наибольшего давления образования капель [3, 4] измерено межфазное поверхностное натяжение σ_{12} на границе сопряженных растворов тройных жидких систем анилии — n-гептан — хлорбензол при 17° и анилии — гептан — хлороформ при 17 и 25° (\pm 0,1°), диаграммы равновесия которых построены методом измерения масс фаз [1, 2].

 $\frac{1}{2}$. По мере уменьшения относительной длины конноды $l_{\text{отн}}$ для двух сопряжен-

ных равновесных растворов уменьшаются поверхностные натяжения от и ог.

Межфазное поверхностное натяжение уменьшается по экспоненте

$$\sigma_{12} = ne^{kl_{\text{OTH}}},$$

где п и к — параметры, зависящие от природы сопряженных растворов и от температу-

3. В отличие от правила Т. Н. Антонова, имеющего частный характер (применительно лишь к некоторым двойным системам [5]), для двойных и многокомпонентных гетерогенных систем выполняется общее правило, являющееся следствием известного уравнения Лапласа.

Харьковский •государственный университет им. А. М. Горького

Поступила 29.XII.1959

ЛИТЕРАТУРА

- Л. С. Палатник и А. И. Ландау, Ж. техн. физ., 20, 2340, 1958.
 Л. С. Палатник, Г. Д. Виногоров, М. Б. Каган и В. Б. Куропятник, Ж. физ. химии, 33, 1939, 1959.
 П. А. Ребиндер, Ж. эксперим. биологии и медицины, 4, 939, 1927.
 К. Ф. Жигач, Заводск. лаборатория, 6, 699, 1937.
 В. К. Райдил, Химия поверхностных явлений, ОНТИ Химтеорет, Л., 4936, стр. 428.

- 1936, стр. 128.
- 6. Д. Н. Тарасенков и Е. Н. Положинцева, Ж. общ. химии, 2, 84, 1932.

О ЗАВИСИМОСТИ ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ — СОСТАВ ДЛЯ **НЕКОТОРЫХ БИНАРНЫХ СИСТЕМ***

Ю. Н. Гарбер и С. И. Зеленевская

В настоящей работе изучена зависимость показатель преломления — состав некоторых бинарных систем.

Из исходных компонентов приготовлялись соответствующие смеси, которые после тщательного термостатирования исследовались на рефрактометре РЛУ. Свойства примененных веществ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства примененных веществ

D	Тки	n, °C	T	ил, °С	Показатель преломления при 20°		
Вещество	наблюдено	данные [1]	наблюдено	лит. данные	наблюдено	лит. данные	
Бензол Паральдегид м-Ксилол п-Ксилол 1;2 Дибромэтан м-Крезол л-Крезол Этилбензоат и-Гексан	124,0 — 131,5 — —	124,0 — 131,5 — —	5,45 -48,9 13,2 -11,0 33,3 -	5,52 [2] -47,9 [2] 13,3 [2] 10,9 [1] 34,0 [3]	1,5010 1,4050 1,4970 1,4954 1,5380 1,5425 1,5331* 1,5060 1,3750	1,501 ⁴ [2] 1,4048 [1] 1,4972 [2] 1,4958 [2] 1,5379 [1] 1,5425 [1] 	

^{*} Определен при 35

Таблица 2

Уравнения зависимости показатель преломления — состав

Система	Уравнение
Паральдегид — м-ксилол	$m{x} = rac{n_D^{20}(exttt{M-RCИЛОЛА}) - n_D^{20}(exttt{cmecm})}{9,75\cdot 10^{-4}}$
Паральдегид — п-ксилол	$x = rac{n_D^{20} \left(n ext{} ext{КСШЛОЛ} heta ight) - n_D^{20} \left(ext{смеси} ight)}{9,34\cdot 10^{-4}}$
1,2-Дибромэтан — м-ксилол	$x = \frac{-5,649 \cdot 10^{-2} + \sqrt{3,19 \cdot 10^{-3} + (n_D^{20} \text{ (смеси)})}}{1,469 \cdot 10^{-3}}$
1,2-Дибромэтан — п-ксилол	$x = \frac{-\frac{n_D^{20} (\text{м-ксилола})}{1,469 \cdot 10^{-3}}}{\frac{1,469 \cdot 10^{-3}}{1,588 \cdot 10^{-3}}}$ $= \frac{-4,945 \cdot 10^{-2} + \sqrt{2,434 \cdot 10^{-3} + (n_D^{20} (\text{смеси}))}}{\frac{1,588 \cdot 10^{-3}}{1,588 \cdot 10^{-3}}}$
и-Гексан — м-ксилол	$x = \frac{n_D^{20} (\text{смеси}) - n_D^{20} (\text{м-ксилола})}{-1,21\cdot 10^{-8}}.$

^{*} В проведении экспериментальной части принимала участие Г. Г. Рабухина.

Таблица 2 (продолжение)

Система	Уравнение
н-Гексан — п-ксилол	$x = rac{n_D^{20} (ext{cmecn}) - n_D^{20} (n ext{-ксилола})}{-1,188\cdot 10^{-3}}$
н-Гексан — бензол	$0,3823-\sqrt{0,1463-(n_D^{20}(\mathrm{бензол})-n_D^{20}(\mathrm{смеси}))}$
м-Крезол — этилбензоат	$x = \frac{n_D^{20} \text{ (смеси)} - n_D^{20} \text{ (этилбензоата)}}{3.44 \cdot 10^{-4}}$
м-Крезол — этилбензоат	$x = \frac{n_D^{35} (\text{смеси}) - n_D^{35} (\text{этилбензоата})}{3,27 \cdot 10^{-4}}$

Экспериментальные данные обрабатывались по методу средних, в результате чего выводились уравнения зависимости показатель преломления— состав. В табл. 2 приведены полученные уравнения.

Выводы

1. Изучена зависимость показатель преломления — состав и выведены уравнения этой зависимости для систем: наральдегид — м-ксилол, паральдегид — n-ксилол, 1,2-дибромэтан — м-ксилол, м-гексан — м-ксилол, м-гексан — м-ксилол, м-гексан — п-ксилол, м-крезол — этилбензоат, n-крезол — этилбензоат.

Поступила 9.1.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник химика, том 2, Госхимиздат, 1951.

2. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, под ред. М. Д. Тиличеева, вып. 5. Гостоптехиздат, 1954.

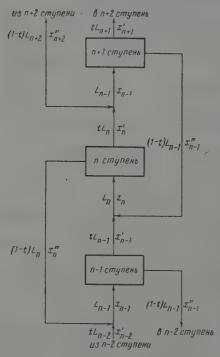
ПРИМЕНЕНИЕ ФОРМУЛЫ МНОГОСТУПЕНЧАТОГО ОПЫТА К ПОСТРОЕНИЮ СХЕМЫ ИДЕАЛЬНОГО КАСКАДА

Е. М. Кузнецова, А. В. Макаров и Г. М. Панченков

В работе [1] было показано, что для многоступенчатого опыта справедливо следующее соотношение:

$$\mathbf{z}_n = \frac{\mathbf{z}_0}{\left[\alpha \left(1 - t\right) + t\right]^n},\tag{1}$$

где x_0 — первоначальное содержание данного изотопа в относительных единицах в первой фазе; x_n — содержание этого же изотопа (концентрация которого в результате деления убывает) в первой фазе после n ступеней при условии, что в каждой ступени доля вещества t, претерпевшего изменения, остается постоянной; t = L/G; L — коли-



Pac. 1

чество молей (г) смеси изотопов в первой фазе; G— общее количество молей (или г) смеси изотопов до разделения; см— равновесный однократ-

ный коэффициент разделения.
Соотношение (1) для краткости будем называть формулой многоступрименено и к каскаду, поскольку последний можно рассматривать как многоступенчатый непрерывный процесс. В случае каскада величина t будет иметь физический смысл коэффициента разделения потоков.

Рассмотрим применение формулы многоступенчатого опыта к расчету схемы потоков в идеальном каскаде. Термин «идеальный каскад» связан с таким построением разделительной установки, при котором отсутствует смешение изотопов, т. е. соединение потоков, выходящих из отдельных ступеней, осуществляется лишь при равечстве в этих потоках молярных долей интересующего нас изотопа.

В ряде опубликованных работ приводится схема каскада, изображенная на рис. 1. Однако в работе [2] указывается, что данная схема представляет собой идеальный каскад лишь при условии t=1/2. Общий случай построения каскада соответствует $t \neq 1/2$. Его схема при этом будет более сложной, чем схема рис. 1. Рассмотрим схему соединения потоков при заданном значении t. Очевидно, если эта задача будет решена, то можно найти решение и обратной задачи.

Предположим, что прямой поток, выходящий из любой ступени каскада, прежде чем влиться в свою следующую ступень, минует k-1 последовательных ступеней каскада, а обратный поток возвращается через y-1 ступеней (рис. 2). При таком построе ини каскада перед ступенью n будут соединяться два потока: прямой из ступени n-k, прошедший (n-1)/k ступеней, с молярной долей изотопа, равной $x \binom{r}{(n-1)/k}$, и обратный поток, возвращенный из n+y-1 ступени с молярной долей изотопа $x \binom{r}{(x+y-1)/k}$.

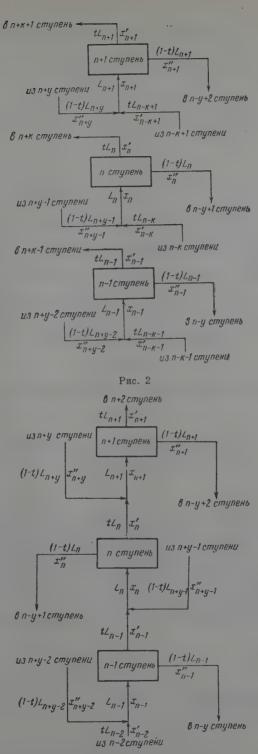


Рис. 3

Пользуясь формулой (1), можно написать

$$x'_{(n-1)/k} = x_0 [t + (1-t) \alpha]^{-(n-1)/k}$$
 (2)

И

$$x''_{(n+y-1)/k} = x_0 [t + (1-t) \alpha]^{-(n+y-1)/k}.$$
 (3)

Поскольку содержание изотопа во второй фазе определяется равенством

$$x_n^* = \frac{\alpha x_n'}{1 + (\alpha - 1) x_n'} \,, \tag{4}$$

можно написать

$$x_{(n+y-1)/k}'' = \frac{\alpha x_0 \left[t + (1-t) \alpha \right]^{-(n+y-1)/k}}{1 + (\alpha - 1) x_0 \left[t + (1-t) \alpha \right]^{-(n+y-1)/k}}$$
(5)

Условием идеальности каскада является следующее равенство:

$$x'_{(n-1)/k} = x''_{(n+y-1)/k} \tag{6}$$

или, согласно (2) и (5),

$$[t + (1-t)]^{y/k} + (\alpha - 1) [t + (1-t)\alpha]^{-(n-1)/k} = \alpha.$$
 (7)

Если $\alpha - 1 \rightarrow 0$ или $n \rightarrow \infty$, то выражение (7) переходит в следующее:

$$[t + (1 - t) \alpha]^{y/k} = \alpha.$$
 (8)

Введя $\varepsilon = 1 - \alpha$, выражение (8) можно переписать в виде

$$\frac{y}{k} = \frac{\ln\left(1+\varepsilon\right)}{\ln\left[1+(1-t)\varepsilon\right]} \,. \tag{9}$$

Разлагая логарифмы в ряд и ограничиваясь лишь первым членом ряда (так как для изотопов в «1), получим

$$\frac{y}{k} = \frac{1}{1 - t} \,. \tag{10}$$

Это выражение является основным условием, при выполнении которого каскад с данной схемой построения будет идеален для заданного коэффициента разделения потоков t. В частном случае, когда прямой поток питает каждую последующую ступень каскада (рис. 3), т. е. когда k-1=0, формула (10) приобретает вид:

$$1 - t = \frac{1}{y} , \qquad (11)$$

откуда видно, что если t=1/2, то y-1=1, т. е. обратный поток для сохранения идеальности каскада должен при t=1/2 возвращаться через одну ступень (рис. 1). Если каскад представляет собой совокупность отдельных разделительных элементов, построенных по одному и тому же принципу, то в этом случае можно по своему усмотрению изменить как t, так и схему соединении ступеней. Рациональная схема потоков при этом может быть найдена из условия (10). Если же каскад представляет систему колонн с насадкой, каждая из которых является многоступенчатой установкой, то изменение режима работы такой установки связано с изменением t, но не с изменением схемы соединения потоков. В этом случае формула(10) позволяет судить об откло-

нении от идеальной работы каскада. Формула (1) дает зависимость величины, характеризующей обогащение, равной x_0/x_n , от величины t при заданном постоянном числе ступеней S. Из формулы видно, что если

a)
$$t \to 0$$
; $x_0/x_n = e^{S\varepsilon}$;
b) $t \to 1$; $x_0/x_n = e^{(1-t)S\varepsilon}$;
a) $t = 1/2$; $x_0/x_n = e^{S\varepsilon/2}$, (12)

т. е. с увеличением t уменьшается эта величина. В работе [3] было показано *:

$$L_n = \frac{P}{(2t-1)} \left[1 - \left(\frac{1-t}{t} \right)^{S-n+1} \right], \tag{13}$$

^{*} Формулы (13) и последующие для удобства чтения даны в обозначениях стоящей статьи.

где L_n — поток через n-10 ступень; P — величина отбора; S — общее число ступеней в каскаде; t — коэффициент разделения потоков. Откуда общий поток каскада

$$\sum_{n=1}^{n=S} L_n = \frac{P}{2t-1} \left\{ S - \frac{1-t}{1-2t} \left[\left(\frac{1-t}{t} \right)^S - 1 \right] \right\}. \tag{14}$$

Поток через одну ступень при t = 1/2, согласно работе [4], равен

$$L_n = 2P(S - n + 1), \tag{15}$$

откуда легко найти суммарный поток

$$\sum_{n=1}^{n=S} L = PS (1 + S) \text{ при } t = \frac{1}{2}.$$
 (16)

Из формулы (14) следует, что при $t \to 0$ общий поток через каскад стремится к ∞ , а при $t \to 1$ общий поток через каскад равен nP, в случае t = 1/2 общий поток определяется равенством (16).

Па практике обычно используют оптимальный режим, соответствующий $t={}^{1}/_{2}.$ При этом коэффициент обогащения и общий поток через каскад имеют некоторое сред-

нее значение.

Из приведенного анализа видно, что если необходимо получить максимальное обогащение независимо от расхода разделяемого вещества, то целесообразно использовать режим малого t при соответствующем соединении потоков. Если же расход вещества по каким-либо причинам ограничен, то можно использовать схему для t > 1/2, но, как было показано, при этом уменьшается общий коэффициент обогащения.

Выволы

1. Полученная авторами [1] формула многоступенчатого опыта может быть применена к расчету схем идеального каскада при заданном значении коэффициента разделения потоков.

2. Рассмотрено, в каких случаях выгодны различные значения коэффициентов раз-

деления потоков.

Поступила 16 I. 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Кузнецова, А. В. Макаров, Г. М. Панченков, Ж. физ. химии, 32, 2641, 1958.

2. К. Со h е n, The theory of isotope separation, New York, 1951.
3. В. К. Туркин, Тр. Моск. химико-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, вып. 22, 247, 1956.
4. В. К. Туркин, Научн, докл. высш. школы. Химия и химическая технология.
№ 2, 385, 1958.

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ ТЕПЛОЕМКОСТЬЮ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ТЕМПЕРАТУРОЙ ПЕРВОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Л. И. Иванова

При рассмотренни температурной зависимости теплоемкостей твердых веществ заметен сходный, плавный характер кривых до температуры первого фазового перехода (влавления, возгонки или превращения). При темпоратуре первого фазового перехода наблюдается резкое изменение теплоемкости. Сравнение данных по теплоемкостям [1-3] показывает, что при равных отношениях $T/T_{\rm nep}$ (где $T_{\rm nep}$ —температура первого фазового перехода в $^{\circ}$ К) грамматомные теплоемкости многих элементов имеют весьма близкие значения, несмотря на то, что температурная зависимость теплоемкостей выражается для них различными крпвыми. Такая же закономерность наблюдается и для многих пеорганических соединений (при пересчете теплоемкостей на z-amos). Средние значения теплоемкостей элементов при различных $T/T_{\rm nep}$ приведены

в таблице.

T/Tnep	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
C_p , кал/град-г-атом	5,88	6,08	6,28	6,48	6,67	6,87	7,07	7,27

При составлении таблицы рассмотрены теплоемкости следующих элементов: Ад, Al, Au, B, Bi, C_{rp}, Cd, Cu, Ge, ln, K, Mg, Na, Pb, Po, Rb, Sb, Se, Si, Sn, Tl, Y, Yb, Zn, As, J, Ba, Ca, Co, Ru.

Зависимость между теплоемкостью и $T/T_{
m nep}$ имеет линейный характер и выра-

жается уравнением

$$C_p = 5,283 + 1,987 \ T/T_{\text{nep}},$$
 (1)

справедливым в интервале от $T=0.3~T_{
m nep}$ до $T=T_{
m nep}$. Прп $T<0.3~T_{
m nep}$ характер зависимости C_p от $T/T_{\rm nep}$ изменяется.

Среднее отклонение экспериментальных данных от вычисленных по уравнению (1) составляет $\pm 2,5\%$. При расчете среднего отклонения рассмотрены теплоемкости 125 веществ (30 элементов и 95 соединений).

Для многих веществ расхождения в экспериментальных данных по теплоемкостям у различных исследователей значительно превышают отклонения их от вычисленных по

Из данных таблицы следует, что правило Дюлонга и Пти применимо лишь к тем элементам, которые при комнатных температурах имеют зпачения $T/T_{
m nep}$ от 0,4 до 0,6, теплоемкости в этих пределах $T/T_{\rm nep}$ колеблются от 6,0 до 6,6 кал/гра ∂ . Следовательно, правило Дюлонга и Пти является частным, приближенным случаем более общей закономерности, выражающейся в том, что грамматомные теплоемкости различных твердых веществ при равных $T/T_{
m nep}$ имеют близкие значения. Углерод, кремний и бор не являются при этом исключениями.

Химическая природа элементов и силы междуатомного взаимодействия сказываются

на различии в температурах фазовых переходов. Для соединений зависимость теплоемкости от $T/T_{\rm пер}$ выражается уравнением $C_p = n (5,283 + 1,987 T/T_{\text{nep}}),$

где п — количество атомов в молекуле соединения.

Рассмотренная выше зависимость может быть использована для расчета теплоем-костей твердых веществ в интервале от $T=0.3\ T_{\rm nep}$ до $T=T_{\rm nep}$ при отсутствии экспериментальных данных

Выводы

1. Теплоемкость элементов, а также сложных веществ при расчете на г-атом при одинаковых $T/T_{\text{нер}}$ имеет приблизительно постоянное значение.

2. Зависимость теплоемкости элементов от $T/T_{\rm nep}$ выражается уравнением 1,а сложных веществ - уравнением 2

Таджикский государственный университет им. В. И. Ленина

Поступила 25.I.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Thermodynamic Properties of the Elements, Amer. Chem. Soc., Washington, 1956.

К. К. Кеlley, U.S. Bureau of Mines Bulletin, 476, 1949.
 Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский идр., Термические константы неорганических веществ., Изд-во АН СССР, 1949.

ДАВЛЕНИЕ ПАРА ЧИСТОГО КОБАЛЬТА

Е. З. Винтайкин и Я. Томаш

Давление насыщенного пара кобальта измерялось в ряде работ [1, 2, 3]. Данные различных авторов сильно расходятся. Так, результаты работ [1] и [2] отличаются в десять раз, а в недавно выполненной работе [3] получены значения давления пара, превышающие в тысячу раз результаты работы [1]. В работе [3] утверждается, что результаты двух первых работ являются сильно заниженными вследствие пренебрежения коэффициентом испарения α . Авторы этой работы наблюдали существенную зависимость давления пара в кнудсеновском сосуде от площади эффузионного отверстия, что, по мнению авторов, означает значительное отличие α от единицы в соответствии с известной формулой

 $p = p_0 \frac{\alpha Q}{\alpha + S} , \qquad (1)$

где p_0 — давление насыщенного пара, p — фактическое давление в кнудсеновском сосуде, S — площадь эффузионного отверстия, Q — площадь образда. Величина α оказалась равной $3\cdot 10^{-4}$.

В настоящей работе была сделана попытка определения давления пара чистого

кобальта.

Экспериментальная часть

Применялся метод Кнудсена с радиометрическим определением веса металла на конденсационных мишенях [4]. В работе использовался электролитический кобальт, в который металлургическим путем вводился радиоактивный Со⁶⁰. После выплавки слиток напиливался и в виде мелких опилок помещался в кнудсеновский сосуд для измерения, сделанный из тантала. Радиометрирование конденсационных мишеней производилось по β-излучению. Имея в виду результаты работы [3], в опытах были использованы эффузионные отверстия с илощадью 0,825·10 и 2,25·10 см², для того чтобы иметь возможность вычислить равновесное давление пара и коэффициент испарения. Так как опилки илотной массой располагались в нижней части тигля, естественно было считать, что площадь образца равна площади сечения тигля, составлявшей 0,5 см². В соответствии с приведенной выше формулой в наших условиях при с з -10-4 давления пара в кнудсеновском сосуде при различных отверстиях должны отличаться более чем в 2,5 раза, что без труда могло быть обнаружено.

Измерения давления пара производились в интервале температур 1100—1250°. Результаты измерений приводятся на рисунке. Каждая экспериментальная точка представляет среднее значение 4—10 измерений, размеры точек соответствуют средним квадратичным ошибкам среднего значения. Как видно из этого графика, результаты для различных эффузионных отверстий практически совпадают. Вычисление с с учетом ошибок дает величину в пределах 1—0,2. Таким образом, наши данные о коэффициенте испарения существенно отличаются от данных работы [3]. Этому обстоятельству, по-видимому, не следует придавать большого значения, так как коэффициент испарения в случае металлов не может являться фундаментальной характеристикой. В общем случае коэффициент испарения должен определяться двумя факторами: коэф-

фициентом аккомодации и чистотой поверхности
При равновесии системы твердый металл — одноатомный пар металла энергия активации конденсации близка к пулю, поэтому естественно считать коэффициент аккомодации близким к единице. Если на поверхности металла присутствуют окислы нли другие химические соединения, то часть геометрической поверхности не участвует в испарении. В этом случае коэффициент испарения равен отношению эффективной площади испарения к геометрической. Из сказанного выше следует, что коэффициент ис-

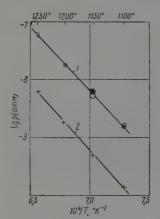
щади испарения к геометрической. Из сказанного выше следует, что коэффициент испарения для металлов, в частности для кобальта, должен зависеть от способа приготовления образцов. Полученные в работе [3] весьма низкие значения коэффициента испарения можно, по-видимому, объяснить большой степенью окисления поверхности образдения в поверхности образдения поверхности о

Давление насыщенного пара кобальта по пашим данным выражается следующим уравнением:

 $\lg p_{\text{aTM}} = -\frac{21900}{T} + 7,130.$

Этот результат отличен от данных работ [1, 2, 3].

На рисунке приведены результаты измерения давления пара кобальта над силавом кобальт — железо, содержащим 10,5 ат. % кобальта. Коэффициент термодинамической



активности, вычисленный из наших данных, приблизительно равен единице, что находится в согласии с результатами термодинамического исследования [5], выполненного методом измерения э.д. с.Этот результат подтверждает правильность наших данных о давлении пара кобальта.

Давление пара: 1 — над чистым кобальтом и 2 — над сплавом кобальт — железо, содержащим 10,5 ат. % кобальта; вачерненный кружок — площадь отверстия $2,25\cdot 10^{-2}$ см², светлый кружок — площадь отверстия 0,825 · 10-2 см2

Выводы

1. Уточнены данные о давлении пара чистого кобальта.

2. Установлено, что коэффициент испарения Лэнгмюралежит в пределах от 1 до 0,2

Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии

Поступила 30.I.1960

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Edwards, Johnstona. Ditmors, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4729, 1951. 2. Ю. В. Корпев и В. Н. Голубкин, Проблемы металловедения и физики
- металлов, том 4, Металлургиздат, 1955. Ан. Н. Несмеянов и Дё Дык Ман, Докл. АН СССР, 123, 1064, 1959;
- Дё Дык Ман, Автореферат диссертации. 4. Е. З. Винтайкин, Докл. АН СССР, 117, 632, 1957; Дё Дык Ман, Афтореферат диссертации. 5. T. Satow, S. Kachi, K. Jwase, Sci. Rep. Res. Inst. Tehokou Univ., 8,
- 502, 1956.

ГИДРАТАЦИЯ И КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ ИОНОВ

А. С. Соловкин

Влияние взаимодействия ионов с растворителем на термодинамические свойства растворов электролитов еще не выяснено в полной мере. Однако из литературных данных [1, 2] следует, что можно ожидать увеличения среднего коэффициента активности γ_{\pm} в случае концентрированных растворов вследствие гидратации ионов. Количественная характеристика этого явления приведена в работе [2], в которой предложено известное уравнение, связывающее γ_{\pm} с координационным числом ионов n и активностью воды a_m в системе. Поскольку численные значения \bar{n} и a_m не могут быть найдены из независимых данных, уравнение авторов [2] следует рассматривать в основном как

эмпирическое.
Каких-либо данных о связи между гидратацией ионов и их коэффициентами активности (ү+ и ү-) в литературс не имеется. Эта связь может быть осуществлена на основе теории гидратации, развитой О. Я. Самойловым [3].
Согласно О. Я. Самойлову, координационные числа непосредственно не характеризуют гидратацию отдельных ионов. Следует рассматривать плотность расположения молекул воды вокруг ионов. С гидратацией ионов непосредственно связана величина поверхностной плотности расположения молекул воды в первом координационном слое ионов. Эта величина

$$\rho' = \frac{\overline{n}}{4\pi (r_{\pm} + 1.38)^2} , \qquad (1)$$

где r_\pm — радиус иона, а $4\pi (r_\pm + 1,38)^2$ — поверхность первой координационной сферы в \mathbb{A}^2 , находится при помощи специального термохимического метода [3] или из экстракционных данных [4]. Численные значения ρ' для ряда катионов и аниопов

приведены в работах [3, 4].

Качественная характеристика связи между коэффициентами активности ионов и их способностью к гидратации заключается в следующем: гидратация приводит к изменению количества свободной воды в системе и, следовательно, к изменнию активности ионов благодаря уменьшению или увеличению их эффективной концентрации. При этом коэффициенты активности ионов, обладающих положительной гидратацией $({
ho}_{\pm}^{'}/{
ho}_{
m H_2O}^{'}>1)$, возрастают с концентрацией быстрее, чем коэффициенты активности

ионов, обладающих отрицательной гидратацией (ρ'_{\pm} / $\rho'_{H_{\bullet}O}$ < 1). Для количественной оценки влияния гидратации на величины γ_{+} и γ_{-} в растворах 1,1-электролитов ($\gamma_{\pm}=\sqrt{\gamma_{+}\gamma_{-}}$) нами предлагаются не содержащие эмпирических па-

раметров уравнения

$$\lg \gamma_{+} = -\frac{0,5091 \sqrt{c}}{1+0,3286a_{+}^{\circ} \sqrt{c}} + B_{+}c + D_{+}c^{(r_{-}-r_{+})/r_{+}}, \tag{2}$$

$$\lg \gamma_{-} = -\frac{0.5091 \sqrt{c}}{1 + 0.3286 a_{-}^{\circ} \sqrt{c}} + B_{-}c + D_{-}c^{(r_{-}-r_{+})/r_{+}}, \tag{3}$$

где a_\pm° — эффективный радиус гидратированного иона, а B_\pm и D_\pm — члены, характеризующие влияние гидратации на коэффициенты активности ионов.

Численные значения
$$a_{\pm}^{\circ}$$
 и B_{\pm} определяются из уравнений
$$a_{\pm}^{\circ} = (r_{\pm} + 1{,}38) \left(\frac{\rho_{\pm}^{'}}{\rho_{\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}}}\right)^{r_{-}/r_{+} - (\rho_{+}^{'} + \rho_{-}^{'})\mathrm{c}},$$
 (4)

$$B_{\pm} = (\rho'_{+} + \rho'_{-}) \left(\frac{\rho'_{+}}{\rho'_{H_{4}0}} \right)^{r_{-}/r_{+} - (\rho'_{+} + \rho'_{-}) c}, \tag{5}$$

если величина $\rho_{\pm}^{'}$ / $\rho_{\text{H}_{0}\text{O}}^{'} > 1$, и

$$a_{\pm}^{\prime} = (r_{\pm} + 1.38) \left(\frac{\rho_{\pm}^{\prime}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\prime}} \right)^{r_{-}/r_{+} + (\rho_{\pm}^{\prime} + \rho_{\pm}^{\prime}) \sqrt{c}},$$
 (6)

$$B_{\pm} = (\rho'_{+} + \rho'_{-}) \left(\frac{\rho'_{\pm}}{\rho'_{H_{2}0}} \right)^{r_{-}/r_{+} + (\rho'_{+} + \rho'_{-}) \sqrt{c}}, \tag{7}$$

если величина $\rho_{\pm}^{'}/\rho_{H_{2}O}^{'}<1$.

Параметр D_+ находим по уравнению

$$D_{\pm} = \rho_{\pm}' - \rho_{\rm H_2O}' \,. \tag{8}$$

В уравнениях (4) — (8) полученные эмпирическим путем множители
$$\left(\frac{\rho_{\pm}^{'}}{\rho_{\mathbf{H_2O}}^{'}}\right)^{r_-/r_+ + (\rho_+^{'} + \rho_\perp^{'})\sigma} \ _{\mathbf{H}} \left(\frac{\rho_{\pm}^{'}}{\rho_{\mathbf{H_2O}}^{'}}\right)^{r_-/r_+ + (\rho_+^{'} + \rho_\perp^{'})\sqrt[3]{\sigma}},$$

а также член D_+ учитывают общую (ближнюю — первый координационный слой, и дальнюю) гидратацию ионов и ее изменение с концентрацией.

Рассчитанные значения γ_+ и γ_- , а также γ_\pm для 1,1-галогенидов приведены в таблице, откуда видно, что для электролитов LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, LiBr, NaBr, KBr, RbBr, CsBr, RbJ и CsJ расхождение между γ_{\pm} экспериментальными и вычислеппыми в широком интервале концентраций не превышает \pm 0,01 (средняя арифметическая ошибка). Указанная точность в определении γ_\pm и, следовательно, γ_+ и ү., является достаточной для многих термодинамических расчетов, требующих использования коэффициентов активности отдельных нонов. Из таблицы также следует, что в области умеренных концентраций гидратация практически полностью исчерпывает неидеальность 1,1-галогенидов. Что же касастся области концентрированных растворов, а также растворов LiJ, NaJ и KJ, то в этом случае, по-видимому, необходимо учитывать изменение р' с концентрацией "однако количественная характеристика этого явления в литературе мало освещена [4].

и уд для растворов 1,1-галогенидов Значения γ_{-}, γ_{-}

				* + , * -	± ',						
ηι	ности	ициенть вычис:	актив- ленные	ү4, экспе-	Элентро-			ициенты вычисл		ү, экспе-	Электро-
7/1	Υ_+	γ	Y±	рим.	лит	m	۲+	Y_	°±	рим.	лит
0,5		0,740 0,587	0,787 0,736	0,790 0,739	LiCl		0,852 0,946	0,737 0,582	0,791 0,742	0, 796 0,753	LiBr
$\frac{2,0}{3,0}$	2,688	0,526 0,490 0,486	0,779 0,932 1,144	0,774 0,921 1,156		2,0	1,232 1,956	0,509 0,487	0,798 0,974	0,803 1,015	
4,0	4,270	0,491	1,447	1,510		1,0	0,778	0,548	0,654	0,687	NaBr
0,5 1,0 2,0 3,0 4,0	0,785 0,734 0,758 0,882 1,043 1,250	0,752 0,616 0,552 0,507 0,508 0,518	0,768 0,672 0,648 0,669 0,728 0,804	0,778 0,682 0,658 0,671 0,720 0,792	NaCl	0,5 $1,0$ $2,0$	0,634 0,648	0,568	0,758 0,640 0,592 0,587 0,592 0,612	0,771 0,657 0,617 0,596 0,600 0,615	KBr
6,0 0,1 0,5	1,472 1,755 0,758 0,648	0,530 0,552 0,756 0,628	0,882 0,984 0,757 0,638	0,874 0,986 0,769 0,650	KCl	0,5 $1,0$	0,752 0,638 0,571 0,552	0,751 0,618 0,568 0,539	0,751 0,626 0,570 0,543	0,763 0,634 0,579 0,537	RbBr
	0,615	$0,572 \\ 0,555$	0,593 $0,587$	0,605		1,0	0,516	0,566	0,540	0,537	CsBr
	0,648	0,538	0,590	0,575 0,573			0,566	0,562	0,564	0,575	RbJ
1,0	0,574	0,576	0,575	0,583	RbCl	1,0	0,504	0,561	0,532	0,532	CsJ
1,0	0,507	0,580	0,542	0,543	CsCl						

Выводы

Получены уравнения, позволяющие рассчитывать коэффициенты активности ионов в водных растворах 1,1 — электролитов. Уравпения подтверждены на примере 1,1= галогенилов.

> Поступила 8.II.1960

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Г. Харпед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, Изд. иностр. лит., М., 1952.
- R. Robinson, R. Stokes, Electrolyte solution, London, 1955.
 О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, М., 1957.
 А. С. Соловкин, Ж. неорган. химии, 5, № 9, 1960.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ МЕТИЛОВОГО СПИРТА В ПАРАХ ЦИНКА

М. Н. Данчевская, Г. П. Панасюк и Н. И. Кобозев

При исследовании механизма превращения вещества в реакции основные трудности эксперимента заключаются в выявлении неустойчивых промежуточных продуктов. В последнее время для этих целей с успехом стали применять масс-спектрометрический анализ [1].

Однако в случае изучения механизма гетерогенного парофазного катализа применение масс-спектрометрического метода осложняется тем, что превращение вещества идет непосредственно на поверхности катализатора, а анализируется объемная газо-

вая фаза, содержащая смесь устойчивых продуктов реакции. Это затруднение пытались обойти, поместив катализатор (платиновую нить) неред щелью иопизационной камеры в потоке реакционного газа [2]. Но это не дало существенно нового результата, поскольку здесь также анализировался не поверхностный, а объ-

емный состав газа.

В настоящей работе катализатор (цинк) брался в паровой фазе и реакция проводилась непосредственно в ионном источнике масс-спектрометра, благодаря чему в ионизационную камеру поступала смесь атомов парообразного катализатора с реагентом в момент каталитического превращения. Такой метод позволял регистрировать не только конечные продукты реакции, но и неустойчивые промежуточные соединения и возможные образования между атомами катализатора и молекулами реагента.

Объектом исселедования служила реакция дегидрогенизации метилового спирта в парах цинка. Эта реакция уже изучалась нами ранее [3]. Было установлено, что в температурном интервале 300—400° дегидрогенизация метанола в парах цинка идет достаточно интенсивно, кажущаяся энергия активации процесса составляет 14 ккал.

Однако специфика использованной в этом случае методики опытов не позволяла

проводить анализа эбразующихся веществ. Кроме того, было существенно установить, связано ли каталитическое превращение метанола с образованием промежуточного соединения молекулы спирта с атомом цинка, и выяснить характер этого соединения.

При такой постановке вопроса в первую очередь была необходима регистрация в реакционной смеси соединений с малым временем жизни, чтс и привело нас к использо-

ванию описанного метода.

Объектом исследования служила реакция дегидрогенизации метилового спирта в парах цинка. Эта реакция уже изучалась нами ранее [3]. Было установлено, что в температурном интервале $300-400^\circ$ дегидрогенизация метанола в парах цинка идет достаточно интенсивно, кажущаяся энергия активации процесса составляет 14 ккам/моль.

Однако специфика использованной в этом случае методики опытов не позволяла

проводить анализа образующихся веществ.

Кроме того, было существенно установить, связано ли каталитическое превраще ние метанола с образованием промежуточного соединения молекулы спирта с атомом

цинка, и выяснить характер этого соединения.

При такойпостановке вопроса в первую очередь была необходима регистрация в реакционной смеси соединений с малым временем жизни, что и привело нас к использованию описанного метода.

Экспериментальная часть

Исследования проводились на масс-спектрометре типа МС-4. На рис. 1, а дается слема использованного нами видоизмененного газового источника. Реакционный газ (нары метилового спирта) подавался в источник при помощи специальной напускной системы (рпс. 1, 6). По кварцевой трубке (рис. 1, a), подходящей вплотную к ионизационной камере, газ поступал в реакционное пространство 2. Здесь помещалась ампула 3 с дважды перегнанным в вакууме цинком. Ампула в верхней своей части имела диафрагму диаметром 0,2 мм.

Обогрев реакционного пространства 2 и источника цинка производился при помощи

нагревателя из нихромовой проволоки 4.

Температура реакционного пространства определялась по току накала нагревателя, предварительно прокалиброванного.

Давление паров метилового спирта регулировалось дозировочным вентилем 1 (рис. 1, б). Спирт предварительно тщательно дегазировался в ампуле 2. Измерение давления спирта производилось ионизационным манометром, расположенным в области ионного источника.

При проведении эксперимента первоначально снимался масс-спектр метилового спирта без включения нагревателя. Затем система откачивалась до вакуума 10^{-7} мм рт. ст., включался нагреватель и снимался спектр цинка, испаряющегося из ампулы

3 (рис. 1, а), и фон в пределах от 1 до 201 массы.

При впуске наров спирта в ионный источник с включенным обогревателем спирт в реакционном пространстве частично подвергался каталитическому превращению на

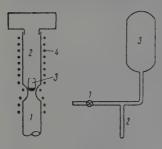


Рис. 1. а — схема газового источника; б - схема папускной системы

атомах цинка и вместе с продуктами реакции и парами цинка поступал в ионизацинную камеру.

Измерения производились при минимальном значении ионизирующего напряжения, чтобы предохранить от расщепления электронами малоустойчивые промежуточные соединения, которые могли возникнуть в процессе реакции. Нижним пределом была энергия электронов, достаточная для получения полного спектра веществ.

На рис. 2, а представлены спектры масс метилового спирта (ионизационное напряжение i=20~s, давление спирта $p_{\rm C}~1\cdot 10^{-5}~$ мм рт. ст.) и продуктов дегидрогенизации метанола на атомах цинка (рис. 2, 6). Реакция проводилась при рс= $=1\cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. и давлении паров цинка $p=1\cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., температура реакционного пространства $t_p=260^\circ$, масс-спектр реакционной смеси снимался при ионизирующем напряжении

При сравнении этих двух спектров можно отметить, что в спектре реакционной смеси посоответствующие массам 28 (CO), 64, 66, 68(Zn).

являются новые линии,

81, 83 m 95, 97, 99. В остальном же спектр реакционной смеси сохраняет тот же характер и то же со-

отношение пиков, как и в спектре метилового спирта.

Отсутствие дополнительных пиков в области масс меньше массы спирта, кроме массы 28 (СО), и постоянство отношения интенсивности линий осколочных ионов к интенсивности линий молекулярных ионов метилового спирта говорит о том, что реакция дегидрогенизации метанола в парах цинка идет преимущественно в направлении образования СО и $\rm H_2$. Пики водорода, атомарного и молекулярного, при и онивирующен напряжении 20 в не были обнаружены ни в спектре спирта, ни в спектре реакционной

Это может быть вызвано малыми энергиями бомбардирующих электронов, а также

недостаточной чувствительностью прибора.

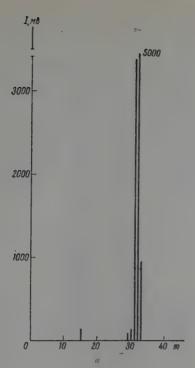
Действительно, при энергиях электронов 30 в и в спектре метилового спирта, и в спектре реакционной смеси уже появляются линии атомарного и молекулярного водорода (рис. 3). Причем относительная интенсивность линии атомарного водорода в спектре реакционной смеси в десять, а молекулярного в — два раза выше, чем в спектре метилового спирта. Такое увеличение концентрации ионов водорода в реакционной смеси при неизменной энергии бомбардирующих электронов может быть вызвано только каталитическим расщеплением молекулы спирта на атомах цинка.

С точки зрения изучения механизма этой реакции, интересны линии, лежащие в

спектре реакционной смеси выше массы цинка. В этой области имеются две групцы пиков с массовыми числами 79, 81, 83 и 95, 97, 99 (с точностью \pm 1). Очевидно, массы 79, 81, 83 отвечают изотопному составу соединения $\rm CH_3Zn^{64}$, $\rm CH_3Zn^{68}$, которое могло возникнуть в результате диссоциативной ионизации под ударом электронов молекулы спирта и последующего соединения ионизированного радикала СН3 и атома цинка. Однако вероятность таких вторичных процессов в масс-спектрометре очень мала и поэтому довольно высокая интенсивность этих пиков заставляет предполагать, что соединения такого типа образуются уже до ионизационной камеры, в реакционном пространстве 2 (рис. 1, a), как продукт взаимодействия молекулы спирта с атомом цинка с разрывом связи С — О.

$CH_8OH + Zn^* = CH_8Zn + OH.$

При распаде соединения СН₃Zn основными продуктами, очевидно, должны быть C_2H_6 , CH_4 , C. Однако из рис. З видно, что интенсивности пиков, соответствующих по массам этим соединениям, в реакционной смеси практически остаются такими же, как и в спектре метилового спирта. Поэтому нет оснований рассматривать CH_3Zn как промежуточное соединение, определяющее направление и скорость брутто-реакции. Соединение CH_3Zn обладает относительно большой прочностью связи C— Zn, так как Cповышением ионизирующего напряжения интенсивность пиков 79, 81, 83 не уменьша-



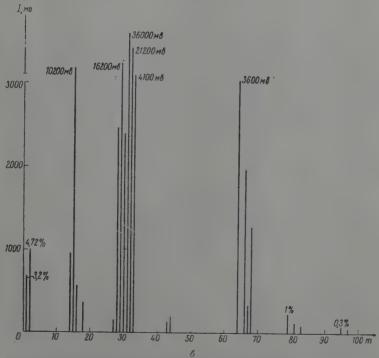
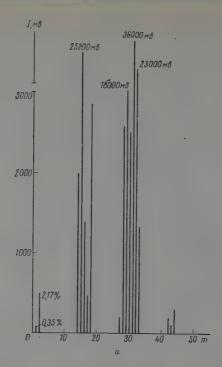


Рис. 2. a — спектр масс метилового спирта (ионизационное напряжение 20~c, давление спирта $1\cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.), I — интенсивность линии, m — массовое число; b — спектр масс продуктов дегидрогенизации метанола на атомах цинка (ионизационное напряжение 20~c, температура источника 260° , давление спирта $1\cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.)



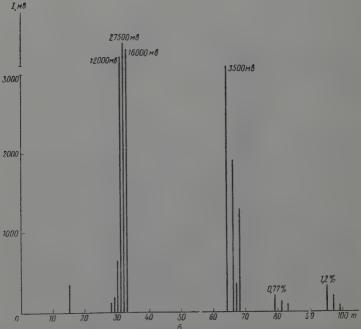


Рис. 3. a — спектр метилового спирта (ионизационное напряжение 30 σ , -давление спирта $1\cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.); δ — спектр масс продуктов дегидрогенизации метанола на атомах цинка (иснизационное напряжение 30 σ , температура источника 260° , давление спирта $1\cdot 10^{-6}$ мм рт. ст., давление паров цинка $1\cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.)

ется, а даже возрастает (рис. 3). При увеличении попизирующего напряжения от 20 до 30 в относительная интенсивность пика 79 возрастает от 0,77 до 1% (рис. 2 и 3).

Кроме этого продукта, в реакционной смеси было обнаружено соединение, имеющее в масс-спектре линии 95,97,99 (рис. 2), которые могутбыть приписаны соединению СН $_3$ OZn с тремя изотопами цинка: Zn 34 , Zn 66 , Zn 08 . Интенсивность его линий в полтора раза выше интенсивности линий СН $_3$ Zn (рис. 2) и с повышением иопизирующего напряжения резко падает. Так, при ионизирующем напряжении i=20 в интенсивность пика с массовым числом 95 составляет 325 мв (относительная интенсивность по пику метилового спирта 1,2%); при і = 30 в и тех же условиях проведения опыта его интенсивность падает до 70 мв (относительная интенсивность 0,3%) (рис. 2 и 3). Основываясь на этом, можно сказать, что соединение CH₃OZn нестейкое, легко разрушающееся под ударом электрона. Оно так же, как и CH₃Zn, очевидно, возникло при взаимодействии молекулы метилового спирта с атомом цинка с дальнейшей диссоциацией молекулы, но уже с разрывом связи O - H, а не C - O:

$$CH_3OH + Zn \rightarrow CH_3OZn + H.$$

Благодаря своей неустойчивости соединение CH₃OZn легко распадается на CO и H, вероятно, с промежуточным образованием гидрида цинка:

$$CH_3OZn \rightarrow CO + H_2 + ZnH$$
.
 $ZnH \rightarrow Zn + H$.

Линии гидрида цинка в масс-спектре реакционной смеси нами небыли обнаружены, однако это может быть вызвано диссоциацией гидрида цинка. Энергия связи Zn — H, по данным Н. И. Кобозева [4], составляет 25 ккал и при температуре проведения опыта (260°) гидрид цинка должен быть почти полностью диссоциирован.

Из приведенной схемы видно, что CH₃OZn играет роль основного промежуточного соединения при каталитическом распаде молскулы метилового спирта в парах цинка

но СО и На.

Выводы

1. Для изучения механизма каталитической дегидрогенизации метилового спирта на атомах цинка использован масс-спектрометр МС-4 с нонным источником, приспособленным для проведения реакции внутри источника.

2. Реакция дегидрогенизации метилового спирта на атомах цинка преимущественно

идет в направлении образования СО и H2.

3. В реакционной смеси, кроме начального и конечных продуктов реакции, об-

наружены соединения радикального характера: CH₃Zn и CH₃OZn.

4. Соединение CH₃OZn возникает как промежуточный продукт, определяющий ход каталитического распада молекулы метилового спирта на атоме цинка до СО и Н2. Образование же промежуточного соединения СН₃Zn не играет существенной роли в реакции.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 24.II.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. G. C. Eltenton, Rev. Inst. franç. pétrole, 4, 468, 1949. 2. A. J. B. Robertson, Proc. Roy. Soc., 190, 394, 1949. 3. М. Н. Данчевская, Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 34, 1728, 1960. 4. Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 25, 113, 1952.

К ВЫЧИСЛЕНИЮ ДАВЛЕНИЯ НАСЫШЕННОГО ПАРА

Л. А. Алексеев и А. А. Цветаев

Из термодинамических соотношений следует, что давление насыщенного пара в области низких давлений (ниже 1 мм рт. ст.) удовлетворяет равенству вида

In
$$p = A - \frac{B}{T}$$
, (1)

где А и В — некоторые постоянные.

Теоретический расчет этих констант, если исходить из термодинамики, довольно сложен и кропотлив. А. И. Френкель [1] в одной из своих работ вывел формулу, свясложен и кропотлив. А. И. Френкель [1] в однои из своих расот вывел формулу, связывающую давление насыщенного пара при любой температуре с некоторыми физическими характеристиками вещества, по пользоваться формулой Я.И. Френкеля затруднительно вследствие неопределенности в формуле величины, представляющей собой площадь, приходящуюся на каждый испаренный атом. Существующие другие формулы, например формула Герцфельда [2], дают, как замечает Я.И. Френкель, гораздо худшие результаты. Пиже предлагается выражение для зависимости давления насыщентельного давления насыщентельного давления насыщентельных деставлями мусления уследивием. пого пара от температуры, находящееся в лучшем согласин с известными экспериментальными и расчетными данными.

Вывод формулы основывался на следующем. Я. И. Френкель показал [3], что число вакансий в твердом теле равно числу атомов в равном объеме насыщенного пара при той же температуре, т. е.

$$!N_{!} = \alpha n_0 e^{-U/RT}, \qquad (2)$$

где N — число дырок в 1 $c m^3$ твердого тела, или число атомов в 1 $c m^3$ насыщенного пара; n_0 — число атомов в 1 см 3 твердого тела; α — коэффициент, определяемый геометрией решетки (а равияется 12 для гранецентрированного куба и 24 для объемноцентрированного куба); T — абсолютная температура; U — теплота испарения в кал/моль. Умножив выражение (2) на вес одного атома, получим плотность насыщенного

пара.

$$\rho_n = N \frac{M}{N_A} = \frac{\alpha n_0 M}{N_A} e^{-U/RT}, \tag{3}$$

где M — молекулярный вес, N_A — число Авогадро (6,03 ·10 ²⁸).

Величина $n_0 M/N_A$ представляет собой плотность твердой фазы. Заменяя $n_0 M/N_A$ ерез d и подставляя найденное значение ρ_n в известное выражение, связывающее давление идеального газа с плотностью и средней квадратичной скоростью движения атомов, окончательно получаем:

$$p = \alpha \, \frac{d}{M} R T e^{-U/RT} \tag{4}$$

(p-в барах, d-в г/см³, $R=8,31\cdot 10^7$ эрг/моль град). Робертс [4] полагает, что формулу (1) можно сделать более гочной, если считать

$$\ln\left[p = A_1 - \frac{B}{T} + C \ln T\right],$$
(5)

где константы гаходятся эмпирическим путем. Логарифмируя формулу (4), получаем выражение того же вида, что и (5), по с вполне определенными константами. Расчет теплоты испарения U, произведенный по формуле (4) для ряда металлов, показал удовлетворительное совпадение с известными данными (табл. 1). При вычислени U давления насыщенных паров брались из таблиц у Дошмана [5] и Стэлла [6]. На основании табличных данных величины U по формуле (4) можно легко подсматать дамения насыщениях данных величины U по формуле (4) можно легко подсматать дамения насыщениях данных величины U по формуле (4) считать давление насыщенных паров вещества при любой температуре. Формула (4) дает также возможность рассчитать константу Тругона. Из формулы непосредственно следует, что

$$\frac{U}{T_{\text{WHI}}} = R \ln \frac{\alpha d}{pM} R T_{\text{KHII}}, \tag{6}$$

где p — давление насыщенного пара в барах при температуре кипения вещества;

Таблипа 1

Значения U для металлов

			U, 16	гкал/г-атом				
Fe	Мо	Li	Pb	Cu	Ag	w	Ca	Источник
83	- 137	32,4	43,6	72	62	177	38,4	Расчет по (4)
84,6	128	32,5	42	72,8	60,1	176	36,6	Данные [7]
	140	36,6	43	73,6	60		38,6	»

 $T_{
m kun}$ — температура кипения вещества. Отношения U / $T_{
m kun}$, рассчитанные для ряда металлов по формуле (5), представлены в табл. 2. Там же для сравнения приведены отношения $U/T_{\rm KHII}$, полученные из эксперимента [5].

Таблица 2

Правило Трутона

	$U/T_{ m KH\Pi}$												
Fe	Mo	Pb	Cu	Ag	w	7 Ca Pt		Источник					
27,9	27	21,7	25,4	25	28,1	21,9	25,8	Данные [5]					
27	27,4	22,7	25,4	24,3	27,8	21,8	26	Расчет по (5)					

Выводы

1. Давление насыщенного пара твердого или жидкого тела может быть рассчитано при любой температуре по формуле (4) по известной величине скрытой теплоты испарения. Для веществ с объемноцентрированной или гранецентрурованной решетками по формуле (4) можно определить скрытую теплоту испарения по одной экспериментальной точке давления насыщенного пара.

2. Формула (5) дает возможность легко рассчитать константу Трутона.

Академия наук СССР Институт физической химии

Поступила 22.VII.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Собр. избр. тр., том II, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 253. 2. К. Gerzfeld, Phys. Z., 22, 186, 1921. 3. Я. И. Френкель, Собр. избр. тр., том II, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 412.

Д. Робертс, Теплота и термодинамика, Гостехиздат, М.—Л., 1950.
 С. Дэш ман, Научные осноты вакуумной техники, Изд. иностр. лит., М., 1950.
 Д. Стэлл, Таблицы давления паров индивидуальных веществ, Изд. иностр. лит., М., 1949.

7. Термические константы неорганических веществ, Изд-во АН СССР, Ин-т металлургин им. А. А. Байкова, 1949.

КАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕДИССОЦИИРОВАННОГО АММИАКА

Г. И. Цойман

Несмотря на исключительно важное значение аммиака для различных отраслей современной техники, его физико-термодинамические свойства до настоящего временя

изучены [1-5] еще далеко недостаточно.

В связи с этим особое значение приобретает вопрос составления уравнения состояния аммиака, которое бы удовлетворяло всем требованиям, предъявляемым к рациональному уравнению состояния реального газа, выполнение которых необходимо для обеспечения возможности надежного расчета термических и калорических свойств аммиака.

Такое уравнение состояния аммиака, основанное на учете закономерности изменения термических величин с изменением температуры, было предложено в работе [6]:

$$\sigma = \alpha_0 + \alpha_1 \tau + \beta \psi, \tag{1}$$

где $\sigma='PV/RT_{\rm R}$ — безразмерный комплекс; α_0 , α_1 и β — функции только приведенной плотности $\omega=V_{\rm R}/V$; ψ — монотонно убывающая функция только приведенной температуры $\tau=T/T_{\rm R}$.

Аналитические выражения этих функций следующие:

$$\begin{array}{c} \alpha_{0} = -1.484828 - \omega - -0.478934 \ \omega^{2} + 0.393473 \ \omega^{4} - \\ -0.139780 \ \omega^{6} + 0.019703 \ \omega^{8}; \\ \alpha_{1} = 1 + 0.646848 \ \omega + 0.393120 \ \omega^{2} - 0.200125 \ \omega^{4} + \\ +0.082680 \ \omega^{6} - 0.011691 \ \omega^{8}; \\ \beta = -0.677645 \ \omega + 0.939735 \ \omega^{2} - 0.378324 \ \omega^{4} + \\ +0.089226 \ \omega^{6} - 0.009629 \ \omega^{8}; \\ \psi_{1} = \frac{1}{-8} + \frac{0.001110}{-8.23} \ . \end{array} \right) \end{(2)}$$

В работе [6] было отмечено, что приведенное уравнение состояния позволяет легко получить выражения для расчета калорических величин аммиака, если использовать для этой цели известные термодинамические соотношения, обеспечивая тем самым внутреннюю связь между термическими в калорическими величинами.

Полученные указанным путем выражения для расчета калорических величин амнака имеют вип:

$$i = i_0^{\sigma} + \left[ART_{\rm R} \left[\int \alpha_0 \frac{d\omega^{\dagger}}{\omega} - (\psi'\tau - \psi) \int \beta \frac{d\omega}{\omega} + (\sigma - \tau) \right] + C_1,$$
 (3)

$$S = S_0 - AR \left[\int_{\alpha_1} \frac{d\omega}{\omega} + \psi' \int_{\beta} \beta \frac{d\omega}{\omega} \right] + C_2; \tag{4}$$

 i_0 — энтальпия, \mathcal{N}_0 — температурная часть энтропии аммиака в идеально газовом состоянии; C_1 и C_2 — констапты интегрирования; ψ' — производная температурной функции уравнения состояния (1).

Из рассмотрения уравнений (3) и (4) ясно, что для расчета калорических величин аммизка необходимо знать зависимости от температуры энтальний i_0 и температур-

ной части энтропии S_0 в идеально газовом состоянии.

Эти зависимости могут быть получены на основании известных термодинамических соотношений, если известна теплоемкость C_p^* в идеально газовом состоянии как функция температуры.

В настоящей работе использованы имеющиеся в литературе данные [7—10], рассчитанные на основании спектроскопических исследований, после согласования которых нами были получены уравнения для C_p^{\bullet} , причем для удобства вычислений температурный интервал разбит на два участка.

 ${\rm T}\, {\rm af}\, {\rm f}\, {\rm u}\, {\rm q}\, {\rm a}\, \, 1$ Сравнение расчетных значений Δi_0 (ккал/кг) с данными [7] и [9]

	_						
t, •C	$\Delta i_{m o}$ расчетное	∆i. по данным [7]	Δi ₀ по данным [9]	t, ° C	∆i₀ расчетное	о данным [7]	∆i. по данным [9]
100 200 300 400 500 600 700 800 900	51,1 106,3 165,8 229,5 297,6 369,7 445,7 525,3 608,3	50,9 105,6 167,2 230,8 298,6 370,4 446,3 525,7 608,5	50,8 105,5 167,3 230,8 298,5 372,0 458,9 528,5 611,2	1000 1100 1200 1300 1400 1500 2000 2500	694,3 783 874,1 967,3 1062,6 1159,6 1665,8 2195,6	697,2 788 882 977 1074 1172 1375 1597	697,5 786 877

Для интервала 0 ÷ 1500° уравнение имеет вид:

$$C_{p}^{0} = 0,4915 + 0,38 \cdot 10^{-3} t + 0,189834 \cdot 10^{-6} t^{2} - 0,26 \cdot 10^{-9} t^{3} + 0,072666 \cdot 10^{-12} t^{4}. \tag{5}$$

Для интервала $1500 \div 3000^{\circ}$: $C_p^0 = 0.738160 + 0.175098 \cdot 10^{-3}t + 0.003117 \cdot 10^{-6}t^2 - 0.007641 \cdot 10^{-9}t^3$. (6)

Уравнения (5) и (6) составлены таким образом, что при 1500° обеспечивается не только совпадение расчетных значений $C_{\mathbf{p}}^{0}$, но также обеспечивается совпадение при этой температуре производных $dC_{\mathbf{p}}^{0}/dT$.

Произведенная нами проверка показала, что значения теплоемкости C_p^0 , рассчитанные по уравнениям (5) и (6), хорошо удовлетворяют данным [7—10].

В табл. 1 сопоставлены значения Δi_0 , вычисленные на основании уравнений (5)

м (6), с данными других авторов.

(KKO.A/K2)

Имеющиеся расхождения связаны с несогласованностью давных различных авторов по теплоемкости аммиака в идеально газовом состоянии C_p^0 или неточностью графического интегрирования, например в [7].

Таблица 2 Сравнение значений энтальции Ді Сравнение

Сравнение значений энтропии ΔS $\kappa \kappa a_{A}/\kappa r \cdot r pad)$

Таблипа 3

	(,,,,,,	200, 100,								
	42	0° K	560	• K		420°	K	560	, K	
р, кв/см²	расчет	данные [10]	расчет	данные [10]	р, кг/см²	расчет	расчет данные расче		данные [10]	
1,03323 25,831 51,662 82,658 123,988 185,981 247,975 309,969 371,963 464,953 619,938	615,5 628,9 645,0 667,9 706,5 808,0 822,45 828,1 831,4 834,2 836,35	644,4 666,1 709,6 809,0 823,5 826,9 829,7 832,7	703,4 709,9 717,95 729,1 746,4 764,1 781,2 796,7 817,2	697,3 703,0 709,1 716,6 727,3 748,6 768,0 785,0 800,2 818,3 837,4	1,03323 25,831 51,662 82,658 123,988 185,981 247,975 309,969 371,963 464,953 619,938	2,8769 3,2753 3,3852 3,4836 3,6283 3,8628 3,9046 3,9264 3,9411 3,9601 3,9831	3,2720 3,3824 3,4793 3,6096 3,8662 3,9078 3,9284 3,9413 3,9572	3,4380 3,5174 3,5832 3,6412 3,7172 3,7567 3,8257 3,8687 3,9237	3,4258 3,5162 3,5808 3,6413 3,7164 3,7787 3,8281 3,8691 3,9202	
Среднее от- клонение, ккал/кг	. 1	,6	1,	92	Среднее от-	0,0	040	0,0	048	

Приведенные данные позволяют сделать вывод о надежности расчега калорических величин аммиака в идеально газовом состоянии i_0 и S_0 на основании уравнений (5) и (6).

Входящие в уравнения (3) и (4) константы интегрирования C_1 и C_2 были нами определены с учетом того, что в начальной точке отсчета для кипящего аммиака при 0°

энтропия и энтальпия были соответственно равны: S'=1,0000 ккал/ке град, i'=1,000=100,0 ккал/кг.

Значения констант следующие: $C_1=412,2$ ккал/кг, $C_2=0.0703$ ккал/кг град. В табл. 2 и 3 нами сопоставлены значения энтальнии Δi и энтропии ΔS для двух изотерм: 420°К и 560°К, рассчитанных указанным выше путем при использовании уравнения состояния (1), с данными Дэвиса [10].

Как видно из таблиц, расчетные калорические величины аммиака хорошо согласуют-

ся с данными Дэвиса, по Тученными ям менее совершенным графическим методом.

Имеющиеся незначительные расхождения объясняются, по-видимому, именно тем. что Дэвис пользовался менее точным графоаналитическим методом Деминга и Шупа.

Выводы

1. Метод определения калорических величии аммиака, основанный на использовании уравнения состояния (1) и известных термодинамических соотношений, обеспе-

чивает внутреннюю связь между термическими и калорическими величинами.
2. Метод позволяет легко рассчитывать калорические величины аммиака с высокой степенью точности и может быть с успехом применен для составления таблиц и диаграмм термодинамических свойств недиссоциированного аммиака в широком интервале давлений для любых практически необходимых температур.

11.VII.1960

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Osborne a. Van Dusen, J. Amer. Chem. Soc., 40, 14, 1918; Scient. Papers
- U. S. Bur. Stand., № 315, 1917, A. S. R. E. J., 4, 172, 1917.

 2. Osborne a. Van Düsen, Scient. Papers U. S. Bur. Stand, № 314, 1917;

 A. S. R. E. J., 4, 167, 1917; J. Amer. Chem. Soc., 40, 14, 1918.

 3. Osborne, Stimson Sligh a. Cragoe, Scient. Paper U. S. Bur. Stand.,
- № 501, 1925.
- 4. Nern's t, Z. Elektrochem., 16, 96, 1910.
- 5. Giauque a. Overstreet, J. Amer. Chem. Soc., 59, 254, 1937. 6. Г. И. Цойман, Нефть и газ, № 12, 1959.

- Justi, Spez, Wärme, Enthalpie, Entropie and Dissoziation technischer Gase, Berlin, Julius Springer, 1938, 106.
 M. Souders, Jr., C. S. Mattews a. C. O. Hurd, Ind. a. Eng. Chem., vol. 41, № 5, 1949.
 Harrison a. Kobe, Petroleum Refiner, Vol. 35, № 11, 1954.
 P. Davies, Editor Din F. London. Butterworth's Sci. Publs., 1956.

СЖИМАЕМОСТЬ АРГОНА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ ДО 200 атм

И. А. Роговая и М. Г. Каганер

Нами было проведено определение удельного объема артона в области так гратур от 0 до —183° и давлений до 200 атм. Точность измерений составляда 0,05% В этой статье приводятся данные о сжимаемости артона. Методика измерений п эст риментальная установка описаны ранее [1]. Для экспериментов использовали артот примесью менее 0,01% азота и 0,005% кислорода. Опыты проводили при температур 1,0,25,—50,—75,—90,—100,—110,—120,—135,—150 и—183° и давлениях чэржаждые 20—25 атм.

Экспериментальные значения сжимаемости аргона

	ao pamilosi a demanda	MO GAZU ACAZERS	· Cyataxiia (Ciia C	orn apron	
Давление, атм	Степень сжи- маемости, ед. Амага	Плотность, ед. Амага	Давление, атм	Степень сжимае- мости, ед. Амага	Плот- ность, ед. Амага
	-24,98°		1	49,93°	
27,2333 49,9574 73,4043 96,7717 123,302 149,295 164,113 183,909	0,8741 0,8489 0,8255 0,8049 0,7871 0,7778 0,7753 0,7745	31,1574 58,8485 88,9231 120,222 156,655 191,951 211,658 237,451	28,4224 52,0023 74,4409 99,2481 113,753 148,784 168,384 197,670	0,7686 0,7320 0,6984 0,6682 0,6524 0,6306 0,6284 0,6344	36,9769 71,0432 106,587 148,525 174,367 235,936 267,948 311,560
	75,03°			-90,03°	
26,4848 49,6274 74,4738 96,3201 115,098 146,958 169,312 194,331	0,6647 0,6119 0,5558 0,5123 0,4842 0,4676 0,4741 0,4914	39,8439 81,0981 133,992 188,027 237,684 314,262 357,113 395,429	49,8792 73,1118 97,4959 116,606 148,992 166,496 190,541	0,5287 0,4549 0,3897 0,3656 0,3739 0,3904 0,4173	94,3472 160,723 250,177 318,887 398,495 426,449 456,634
	-100,01°			—110,04°	
49,4822 73,7216 83,0133 98,2822 102,603 118,722 141,465 167,966 192,289	0,4663 0,3613 0,3286 0,2954 0,2916 0,2958 0,3165 0,3499 0,3814	106,105 204,032 252,590 332,645 351,822 401,340 446,985 480,049 504,131	47,1849 72,6866 97,1628 113,430 125,260 151,949 176,289	0,4002 0,2300 0,2225 0,2407 0,2568 0,2935 0,3278	117,900 315,959 436,574 471,112 487,811 517,647 537,796
	—120,02°		and the same of th	135,039	
73,7184 91,4429 113,284 123,118 143,389 166,510	0,1534 0,1776 0,2112 0,2262 0,2557 0,2888	480,382 506,338 536,249 544,177. 560,720 576,456	72,8372 95,6397 119,563 143,639 167,363 195,800	0,1239 0,1587 0,1941 0,2287 0,2624 0,3020	587,975 602,741 615,987 628,106 637,877 648,371

Продолжение

Давление, атм	Степень сжи- маемости, ед. Амага	Плотность, ед. Амага	Цавление, атм	Степень сжимае- мости, ед. Амага	Плот- ность, ед. Амага
	150,08°		11	—183,02°)
24,8847 48,7759 72,5688 95,8079 119,340 141,783 167,418 185,777	0,0389 0,0748 0,1096 0,1429 0,1759 0,2068 0,2417 0,2664	640,069 651,847 661,870 670,188 678,485 685,683 692,589 697,460	26,0592 48,0335 74,0270 97,1938 120,364 145,859 165,204	0,0337 0,0619 0,0948 0,1238 0,1526 0,1840 0,2077	772,739 776,422 780,856 784,971 788,710 792,589 795,347

Результаты измерений приведены в таблице в виде значений степени сжимаемость и плотпости в зависимости от давления. Давление выражено в международных физических атмосферах, значения плотности и степени сжимаемости даны в единицах Амага.

Полученные данные были сопоставлены с имеющимися. Из известных ранее работ по сжимаемости аргона в области низких температур достаточно надежными являются только измерения [2] при -50 и -100° и давлениях до 100 аmм. Расхождение наших экспериментальных данных и значений pV, вычисленных по эмпирическим уравнениям [2], не превышает ошибки эксперимента в работе[2] и составляет 0.2—0.5%.

Когда измерения удельного объема аргона нами в основном уже были закончены [1], появилась в печати работа [3] по сжимаемости аргона в области температур от -25 до -155° и плотности до 640 ед. Амага. Сопоставление наших данных с данными [3] проведено путем вычисления значений pV для наших экспериментальных точек при помощи вириальных коэффициентов из [3]. В области температур до—100° расхождения в основном не превышают 0,1%; при температурах, близких к критическим, в некоторых случаях расхождения достигают 1%. В работе [3] точность данных принимается 0,01%, однако расхождения вычисленных по уравнению [3] значений рУ с экспериментальными из[3] доходят до 0,5% (см., например, изотерму — 110°). Трудно, конечно, ожидать большей точности и при вычислении по этим уравнениям значений pV для наших экспериментальных точек.

Ошибка измерения сжимаемости в данной работе складывается из ошибок измерения температуры, давления и количества газа. Нами были проведены дополнительные эксперименты для проверки точности измерения указанных величин. Так, папример было измерено давление насыщенного пара спектрально чистого аргона. При $-130,50^\circ$ получено значение 34,8862 аты вместо 34,91 по [3] (расхождение 0,06%). Это под-

тверждает надежность измерений давления и температуры.

Серия сравнительных определений количества газа в пьезометре обычным путем по давлению газа в сосудах калиброванной емкости [1] и методом взвешивания пьезометра (точность взвешивания 5 мг при количестве газа около 15 г, т. с. 0,03%) подтвердила надежность принятой методики измерения. Отдельные измерения согласуются между

собой в пределах $\pm 0,05\%$. Таким образом, полученные данные являются вполне надежными и могут быть использованы при вычислении термодинамических свойств аргона, а также в расчетах, связанных с производством и применением аргона, особенно в области жидкости под

высоким давлением, для которой нет больше никаких данных.

Выводы

Измерена сжимаемость аргона в области температур от 0 до —183° и давлений до 200 алм с точностью ± 0.05 %. Полученные данные хорошо согласуются с опубликованными данными в области температур до -100°.

> Поступила 13.X.1960

ЛИТЕРАТУРА

И. А. Роговая и М. Г. Каганер, Установка для определения сжимае-мости газов, Ж. физ. химии, 34, 1933, 1960.
 L. Holborn, J. Otto, Z. Phys., 30, 320, 1924.
 A. Michels, J. Levelt, a. W. De Graaff, Physica, 24, 659, 1958.

О ДИАГРАММАХ СОСТОЯНИЯ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

А. А. Жуков

При исследовании структуры чугунов, являющихся сплавами со степенью эвтектичности, близкой к единице (от 0,7 до 1,2), обычно пользуются бинарной диаграммой железо — углерод и в лучшем случае псевдобинарными разрезами тройпой диаграм-

мы состояния сплавов Fe - C - Si [1, 2].

Использование диаграмм состояния тройных сплавов Fe — C — 'Si, Fe — C — 'P, Fe — C — Cr и других [3, 4, 5] позволило значительно расширить наши представления о процессах кристаллизации, протекающих в технических чугунах, содержащих, кроме железа и углерода, значительные количества кремния, фосфора, марганда, се-

ры, а иногда и ряда других элементов. Ниже приводятся данные по построению диаграмм сплавов Fe — C — Si, Fe — C — P и Fe — C — Si — P с примене-

нием сложных разрезов.

Рассмотрим сначала тройную систему Fe — С — Si. Если произвести политермический разрез диаграммы по конодам твердый раствор — эвтектический сплав — цементит (или графит) (рис. 1), получаем ряд днаграмм (одна ва которых, соответствующая сплаву М, на рис. 1, показана на рис. 2, а), которые принципиально ничем не отличаются от диаграмм бинарных сплавов.

Действительно, в отличие от псевдобинарного разреза по точке М (рис. 1
и 2, 6), в конодном разрезе линия начала эвтектического превращения E₁C₁F₁
горизонтальна и позволяет количественно рассчитывать фазовый состав сплава
и степень его эвтектичности по правилу
рычага. Кроме того, по конодному разрезу можно определить состав С₁ звтектического расплава в начальный период
эвтектического превращения. Так, сог-

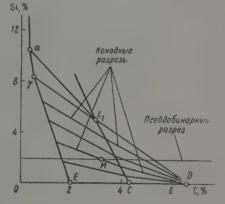


Рис. 7 1. Разрезы Гдиаграммы состояния Fe — C — Si по конодам аустенит — эвтектический грасилав — цементит

ласно рис. 2, а, эвтектика чугупа М будет содержать 4,0% С и 1,2% Si (псевдобинарный

разрез дает неверный состав эвтектики, см. рис. 2, 6).

Дальнейшее изменение состава расплава при эвтектическом превращении может быть прослежено по косому политермическому разрезу тройной диаграммы по тальвегу $CL_{1k}L_{2k}$ K (рис. 3). Развертка этого разреза или его проекция на плоскость диаграммы Si-C (или другую параллельную ей плоскость (см. рис. 3)) показывает, что мы фактически имеем дело с классической бинарной системой эвтектик — углеродистой (γ -V3 — т. е. углеродистая эвтектика на базе γ -железа) и кремнистой (α -K3 — кремнистая эвтектика α -Fe — FeSi), с двумя перитектическими площадками. По вариантности эта система ничем не отличается от двухкомпонентной системы, так как на один лишний компонент имеется одна лишняя фаза [6].

Обращает на себя внимание то, что в отличие от диаграмм двухкомпонентных систем сумма содержаний компонентов, приведенных на шкалах дваграммы рис. 3, не составляет 100%. Разность между 100% и этой суммой дает содержание третьего компонента — железа. Обращает также на себя внимание неравномерность шкал кон-

центраций.

Па рис. 4 приведена аналогичная проекция косого политермического разреза диаграммы состояния Fe — C— P по тальвегам, примыкающим к углу 100% Fe. Как видно, в этом случае имеем дело с системой двух эвтектик — углеродистой (γ -УЭ) и фосфидной (α-ФЭ — фосфидная эвтектика на базе α-железа), с одной эвтектической и одной перитектической площадками.

Приведенные выше примеры показывают, что при изучении кристаллизации тройшых сплавов, претерпевающих эвтектическое превращение, пространственную тройную диаграмму можно заменить двумя плоскими (двухмерными) — сложными разре-

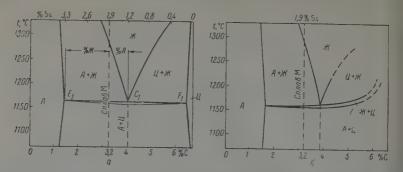


Рис. 2. a — конодный и b — исевдобинарный разрезы диаграммы Fe — b — b — произведенные по фигуративной точке чугуна b

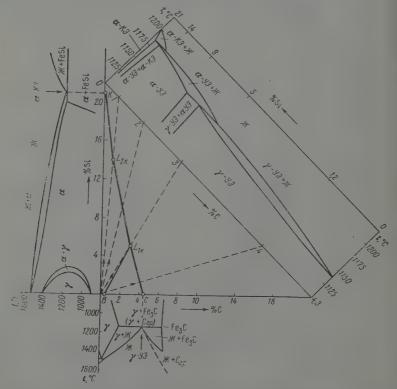
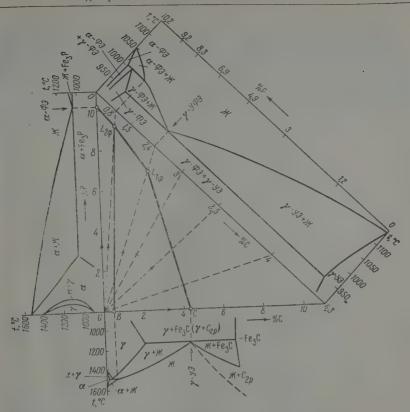


Рис. 3. Разрез диаграммы Fe — C — Si по тальвегам, примыкающим к углу 100% Fe

зами тройной диаграммы по коноде (рис. 2, а) и по тальвегу (рис. 3). При этом конодный разрез будет иллюстрировать состояние сплава до эвтектического превращения, а разрез по тальвегу — состояние сплава в процессе этого превращения.

Описанный метод построения бинарпых диаграмм тройных эвтектических силавов может быть применен для построения тройных диаграмм четверных эвтектических силавов. Для этого необходимо произвести косой разрез концентрационного тетраэдра по плоскости эвтектических сплавов, примыкающих к углу 100% Fe, и произвести



 ${
m Puc.}\ 4.\ {
m Paspes}\ {
m диаграммы}\ {
m Fe}-{
m C}-{
m P}\ {
m no}\ {
m тальвегам},\ {
m примыкающим}\ {
m K}\ {
m yrnv}\ 100\%\ {
m Fe}$

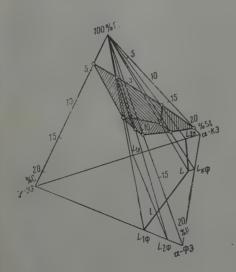


Рис. 5. Эвтектическая триангуляция концентрационного тетраэдра сплавов Fe — С — Si — Р по поверхности эвтектических сплавов, примыкающей к углу 100% Fe

развертку или какую-либо проекцию этого разреза. На рис. 5 показана проекция соответствующего эвтектического разреза тетраздра на плоскость, параллельную его грани 0% Fe, а на рис. 6 — полученная таким образом тройная дваграмма ликвидусов. Как и в случае обычных трехкомпонентных тройных диаграмм, полученная диаграмма окаймлена тремя бинарными диаграммами, но не двухкомпонентными, а трехкомпонентными эвтектическими: γ -V ∂ — α -K ∂ ; γ -V ∂ — α -C ∂ ; α -K ∂ — α -Ф ∂ . Обращает на себя внимание перавномерность шкал концентраций, а также то, что сумма содержаний трех компонентов не дает 100% (остаток относится к содержанию железа).

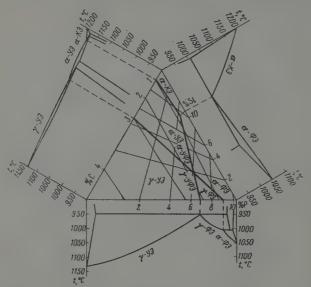


Рис. 6. Тройная диаграмма эвтектических сплавов Fe — C-Si-P (поверхности ликвидусов)

Приведенные данные указывают на принципиальную возможность построения концентрационного тетраэдра пятерных эвтектических сплавов, например чугуюю Fe-C-Si-P-Mn' (где Mn'=Mn-1,7 S), т. е. содержание марганца в сплаве, не связанного серой в сульфид, практически нерастворимый в сплаве при температурах ниже 1400°). Одпако ввиду невысокого значения Mn' в обычных технических чугунах, рассмотренная выше четверная система Fe-C-Si-P позволяет достаточно приближенно исследовать и описывать поведение технических чугунов при кристалливации и других превращениях. Применение сложных разрезов соответствующей диаграммы (по конодам и тальвегам) позволяет значительно упростить необходимые графические изображения.

Выводы

Применяемые методы упрощения пространственного изображения днаграмм состояния многокомпонентных сплавов, например чугунов (псевдобинарные разрезы, при постоянном соотношении содержаний компонентов и т. п.), не позволяют проследить фактическое поведение сплавов при кристаллизации и других превращениях. В случае сплавов, затвердевающих с образованием эвтектик, упрощение днаграмм состояния на одно измерение может быть достигнуто применением сложных разрезов по конодам для описания процессов кристаллизации избыточных фаз (например, аустенита в доэвтектическом чугуне) и по тальвегам для описания процессов кристаллизации эвтектик (или эвтектопдов). Произведение разрезов по тальвегам, поверхностям или объемам эвтектических сплавов соответствующих тройных, четверных или пятерных диаграмм состояния может быть названо эвтектической полиэдрацией. Последняя отличается от сингулярной полиэдрации Курнакова уменьшением мерности получаемых диаграмм на единицу по отношению к исходным дваграммам компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Г. Гир шович, Чугунное литье, Металлургиздат, 1949. 2. И. Н. Богачев, Металлография чугуна, Машгиз, 1952. 3. А. А. Жуков, Литейное произ-во, № 11, 21, 1957, № 12, 16, 1957; № 1, 36, 1959; № 3, 24, 1960. 4. Я. Н. Малиночка, Литейное произ-во, № 10, 19, 1957; № 1, 32, 1959; № 1, 32, 1960. 5. А. А. Жуков. Основы расчета состава, структуры и прочности чугуна. Сб. «Воличия проческа»

просы теории литейных процессов», Машгиз, 1960, стр. 163. А. Жуков, Ликвация кремпия в сплавах Fe — C — Si и структура чугуна. Сб. «Кристаллизация металлов», Изд-во АН СССР, 1960, стр. 220.

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТГОЛИТИЧЕСКОГО ГОЛУЧЕНИЯ СПЛАГОВ ХЕСМА С ДЕУГИМИ МЕТАЛЛАМИ

Д. Н. Усачев и Н. А. Павлова

Возможность электролитвческого получения сплавов хрома с другими металлами из хромовокислого раствора, содержащего добавки чужеродных аниопов, была выяснена Д. Н. Усачевым и А. Т. Ваграмяном [1] в результате изучения механизма электровосстановления хромовой кислоты до металлического хрома. Эти авторы показали [2], что, в отличие от других электродных процессов, разряд хромат-вонов до металлического хрома происходит не из ионов раствора, а из продуктов особой катодном пленки, в которую разряжающиеся вещества внедряются в виде аниопов. Отсюда следовало, что необходимым условием совместного выделения других металлов с хромом на катоде является присутствие в хромовокислом электролите соосаждаемого вещества не в виде катиона, а в виде аниопа. Этот вывод был подтвержден практически путем получения сплавов хрома с марганцем и селеном при введении в электролит соответственно монов MnO_4^- и SeO_4^{2-} .

Наряду с этим было обнаружено, что анионы [AuCl₄] и $Fe(CN)_6$]³⁻ в указанных условиях не восстанавливались электролитически. В этой связи оссобый интерес представляет золотохлористоводородияя кислота, которая в обычных условиях электролиза разлагается при значении потенциала катода, гораздо более положительном, чем потенциал выделения хрома. Этот факт показывает, что присутствие различных элементов в растворе для хромирования в виде анионов не является достаточным условием их совместного разряда с хроматом и, следовательно, вопрос электролитического

получения хромовых сплавов требует дальнейшего выяспения.

Процесс разряда анионов в хромовокислом растворе можно разделить на две стадив: внедрение анионов в пленку и восстановление их внутри пленки. Поэтому при выяснении возможности совместного разряда хромат-нонов с анионами других металлов прежде всего возникает вопрос, какие фактој ы определяют способность различных анновов входить в состав катодной пленки. Необходимо выяснить, является ли образование пленки результатом химического взаимодействия ее составных частей вли возможность внепрения в пленку определяется знаком заряда новов; другими словами — все ли анконы могут входить в состав катодной вленки либо только те из них, которые могут вступать во взаимодействие с веществами, образующими пленку.

них, которые могут вступать во взаимодействие с веществами, образующими пленку. Этот вопрос, по пашему мнению, может быть выяснен при помощи таких анионов, которые не оказывают влияния на электролитическое поведение хромовой кислоты и сами не претерпевают изменения при электролизе хромовокислого раствора.

Действительно, если такие анновы (назсвем их нейтральными анионами) способны процикать в катодную пленку, то они будут вытеснять из нее часть анконов. участвующих в электродном процессе. Нейтральные анконы могут замсшать в пленке либо хромат-нопы, либо одновременно хромат-ноны и чужсродные анконы, либо только чужсродные анконы. В первых двух случаях в пленке уменьшится количество разряжающихся ионов, что неизбежно вызовет уменьшение кыхода хрома по току.

Что же касается третьего случая, т. е. когда нейтральные аппоны вытесняют из пленки только чужеродные апионы, то здесь присутствие нейтральных анвонов в растворе может отразиться на скорости электроосаждения хрома следующим образом.

Как известно, выход хрома по току с увеличением концентрации серной кислоты, в большинстве случаев используемой в качестве чужсродного ангона, проходит через максимум. Поэтому, если проводить электролиз при концентрации серной кислоты в растворе, не превышающей той, которая соответствует максимальному значению выхода хрома по току, то уменьшение ее количества в пленке вследствие вытеснения нейтральными аниопами также приведет к уменьшению ныхода хрома по току.

Из изложенного следует, что если нейтральные анконы способны внедряться в катодную пленку, образующуюся при электролизе раствора хромовой кислоты с добавкой соответствующего количества серной кислоты, то выход до току металлического хрома в их присутствии уменьшится. Если же нейтральные анконы не проникают в пленку, выход хрома по току в тех же условиях должен сохранить постоянное значение.

Таким образом, по наменению выхода хрома по току с изменением концентрации нейтрального анпона в растворе можно судить о том, внедряется или нет данный

анион в катодную пленку.

На основании данных [3] к числу нейтральных анионов можно отнести фосфатион. Нами с этой точки зрения были изучены следующие соединения: $K_3[Fe(CN)_6]$;

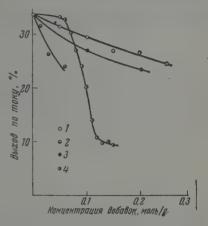
H₇[P(MoO₄)₆] и H[AuCl₄]. Для выяснения электролитического поведения этих соедидений в растворе хромовой кислоты было проведено изучение зависимости плотности тока от потенциала катода как в присутствии серной кислоты, так и без нее. Поляризационные кривые получались на хромовом катоде потенциостатическим методом [4]. Опыты показали, что форма поляризационной кривой остается неизменной при добавлении указанных соединений в количестве до 0,2-0,4 экв/л.

Полученные данные показывают, что изучаемые соединения не оказывают влияния на процесс электролитического восстановления хромовой кислоты до трехвалентного

хрома и сами не разлагаются в хромовокислом растворе. Следовательно, все они наряду с фосфорной кислотой могут быть использованы в качестве нейтральных анионов для выяснения возможности их проникновения в катодную пленку.

Изучение влияния концентрации нейтральных анионов на выход хрома по току производилось в растворе, содержащем 2,5 моль/л CrO3 и 0,025 моль/л H2SO4 при 20°

Влияние добавок нейтральных анионов на выход хрома по току в растворе для хромирования (2,5 моль/л CrO₃ и 0,025 моль/л H_2SO_4 : $I - PO_4^{3-}$; $2 - H_5[P(MoO_4)_6]^{2-}$; 3 - [AuCl₄]-: 4-[Fe(CN)₆]²⁻



и плотности тока 0,2 a/cm^2 . Данная концентрация серной кислоты соответствует максимальному выходу хрома по току при данных условиях. Полученные результаты представлены на рисупке.

Как видно из рисунка, во всех случаях с увеличением концентрации нейтральных анионов в растворе для хромирования выход по току металлического хрома умень-

Уменьшение выхода хрома по току в присутствии нейтральных анионов позволяет заключить, что все из исследованных анионов способны внедряться в катодпую пленку паряду с хромат-нонами и сульфат-анионами. Поскольку при этом исследовались ионы, имеющие различное строение и обладающие разными химическими свойствами, можно сдедать вывод, что возможность проникновения ионов в катодную пленку, образующуюся при электролизе хромовой кислоты в области потепциалов выделения металлического хрома, определяется отрицательным знаком заряда ионов и не зависит от их природы.

Выводы

Показано, что способность различных анионов проникать в катодную плевку, возникающую в процессе электроосаждения хрома из раствора хромовой кислоты, определяется отрицательным зарядом анионов и не зависит от их природы.

Московский технологический институт легкой промышленности Поступила 2.I.1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Усачев и А. Т. Ваграмян, Ж. физ. химии, 34, 229, 1960. 2. А. Т. Ваграмян и Д. Н. Усачев, Ж. физ. химии, 32, 1900, 1958; 3. Е. Liebreich., Z. Elektrochem., 40, 73, 1934; Е. Müller, Arch. Metallkunde, 2, 110, 1948;

4. А. Т. Ваграмян и Д. Н. Усачев, Докл. АН СССР, 98, 605, 1954.

дипольные моменты и конформационные равновесия α -галогеноциклогексапонов

T. H. IInues

Так как аксиальная и экваториальная конформации α-галогеноциклогексанонов обладают различными дипольными моментами, то наиболее наглядным доказательством существования динамического равновесия между двумя конформациями является зависимость моментов α-галогенопроизводных от природы растворителя. В табл. 1 представлены результаты измерения дипольных моментов α-хлор-и α-бромциклогексанона в различных растворителях при 30°. Вещества были синтезпрованы по описанным в ли-

Таблица 1

, Растворитель	ϵ_{i}	d_1	Вещество	а	b	$p_{2\infty}$	P _{2∞}	$P_E + P_A$	μ, D
Четырех- хлористый	2,2138	1,5724	α-C ₆ H ₉ OCl α-C ₆ H ₉ OBr	17,052 11,560		2,07 1,47	274,2 260,2	34,2 37,2	3,45 3,33
углерод Бензол	2,2615	0,8691	α-C ₆ H ₉ OCl α-C ₆ H ₉ OBr	11,567 7,728	0,305 0,510	2,42	320,5 285,0	34,2 37,2	3,77 3,51
н-Гептан	1,9042	0,6758	α-C ₆ H ₉ OCI α-C ₆ H ₉ OBr	7,012 5,454	0,621	2,07	274,2 267,3	34,2 37,2	3,45
Диоксан	2,2031	1,0242		14,185 9,072	0,121	2,60 1,70	344,4 301,0	34,2 37,2	3,93

тературе методам [1, 2] и имели следующие константы: α -хлорциклогексанон: т. кип. $90,0^\circ$ при 15 мм. n_D^{20} 1,4831; α -бромциклогексанон: т. кип. 78° при 5 мм. n_D^{25} 1,5094. Измерение дипольных моментов было проведено по описанному ранее методу [3]. Молярные доли растворенного вещества варьпровались в пределах 0,001—0,005. Абсолютная ошибка в определении μ составляла 0,02 D.

Данные по дипольным моментам ноказывают, что экваториальная и аксиальная конформации обоих веществ находятся в динамическом равновесни: в зависимости от растворителя дипольный момент α-галоидоциклогексанона имеет определенное значение. В растворах СС14 и n-гентана дипольный момент α-хлорциклогексанона составляет 3,45 D. Следовательно, в этих двух растворителях соотношение аксиальной и экваториальной конформаций должно быть почти одинаковым. Однако в растворе диоксана наблюдаемый момент α-хлорпровзводного составляет 3,93 D. Увеличение момента на 0,48 D обусловлено смещением конформационного равновесия в сторону более полярной экваториальной формы. Аналогичная картина имеет место в случае α-бромциклогексанона.

Дипольные моменты α -галогеноциклогексанонов зависят не только от растворителя, но и от температуры. Измерения в растворе C_6H_6 показали, что при 25 и 55° дипольный момент α -хлорциклогексанона имеет соответственно значения 3,97 и 3,65 D, а дипольный момент α -бромциклогексанон — 3,65 и 3,40 D. Падение наблюдаемого дипольного момента с повышением температуры свидетельствует о емещении конформационного равновесия в сторону менее полярной аксиальной формы. Таким образом, если характеризовать относительную устойчивость конформаций с термодинамической точки зрения, то экваториальная форма должна быть более устойчивой.

Па основании наолюдаемых дипольных моментов можно рассчитать конформационный состав, равновесной смеси по уравнению [4, 3]

$$\mu^2 = c_9 \mu_9^2 + c_a \mu_a^2,$$

где μ — наблюдаемый момент, μ_{θ} и μ_{a} — теоретические моменты экваториальной и аксиальной конформаций, c_{θ} и c_{a} — их соответствующие концентрации. Точность окончательных результатов при этом зависит от того, насколько правильно

вычислены указанные теоретические моменты. Ряд авторов приняли следующие значения для моментов С = 0 и С — галоген: $\mu_{\rm C=0}=2,90~D,\,\mu_{\rm C=Cl}=$ =2,07~D [6]; $\mu_{C\to 0}=2,83~D$, $\mu_{C\to 1}=\mu_{C\to Br}=1,91~D$ [2, 5]; $\mu_{C\to 0}=2,5~D$, $\mu_{C\to Br}=1,2~D$ [7]. Были оценены также теоретические моменты экваториальной и аксиальной форм: $\mu_a = 4.49 \, D$, $\mu_a = 2.91 \, D$ [6]; $\mu_a = 4.34 \, D$, $\mu_a = 2.82 \, D$ [2]; $\mu_a=4,22\,\,D,\,\mu_a=2,30\,D$ [5]; $\mu_a=3,6\,D,\,\mu_a=2,5\,D$ [8]. Как видно из этих данных,

Таблица 2

Dagmanwage	$\mu_{3} = 4,27D$ $\mu_{4} = 3,20D$		$\mu_{\Theta} = 4,49 \ D$ $\mu_{A} = 2,91 \ D$		$\mu_{\Theta} = 4,34 \ D$ $\mu_{A} = 2,82 \ D$		$\mu_{3} = 4,22 D \mu_{3} = 2,30 D$		$\mu_{0} = 3.6 D \mu_{a} = 2.5 D$	
Растворитель	c ₃ , %	c _{a,} %	c ₃ , %	ca, %	c ₂ ,%	ca,%	c ₃ ,%	ca,%	c ₉ ,%	ca,%

а-Хлорциклогексапон

ССl₄ Бензол	21 49	79 51	29 49	71 51	36 57	64 43	53	47 29	84	16
н Гептан Диоксан	21 65	79 35	29	71 41	36	64 31	53 81	47 19		16

α-Бромциклогексанон

CCI ₄		11	89	22	78	29	71	46	54	72	28
Бензол		26	74	33	67	40	60	56	44	90	10
н-Гентан		15	85	25	75	32	68	49	51	77	23
Диоксан	1	36	64	39	61.	47	53	62	38	3	3

зпачения y_a и μ_a по оценке различных авторов существенно отличаются. Если прииять $\nu_0=3.6\,D$ и $\mu_a=2.5\,D$ [8], то нельзя рассчитать конформационный состав α -хлорциклогексанона в растворах бензола и дноксана, так как наблюдаемые моменты в этих случаях превышают 3,6 D (значение μ_2). По этой же причине цельзя определить v_a и e_a в случае lpha-бромциклогексанопа в растворе дноксана. Отсюда видно, что значение $\mu_a = 3.6 D$ является заниженным.

Недавно в работе [9] были измерены дипольные моменты quc- и mpauc-2-бром-4-mpem-бутилциклогексановов и получены соответственно значения 4,27 и 3,20 D. Так как трет-бутильная группа занимает экваториальное положение в обоих изомерах, то, по-видимому, дипольный момент цис-изомера (экваториальный Вг) можно принять приблизительно равным дипольному моменту экваториальной конформации, а дипольный момент транс-изомера (акспальный Вг) — соответственно моменту акснальной конформации а-галондоциклогексанонов.

Расчет конформационного равновесия был сделан для всех приведенных значений μ_{ϕ} и μ_{a} (табл.2). Знак вопроса в последних колонках табл. 2 означает, что расчет

по соответствующим значениям μ_a и μ_a невозможен.

Вычисление теоретических моментов экваториальной и акспальной форм с учетом геометрических особенностей молекулы циклогексанона показывает, что к истинным значениям $\mu_{\rm a}$ п $\mu_{\rm a}$ ближе подходят величины: 4,27, 4,49 п 4,34 D ($\mu_{\rm a}$): 3,20, 2,91 и 2,82 D (μ_a). Соответственно концентрации c_a и c_a , рассчитанные на основании этих значений, следует считать более правильными. Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что переход $\mathrm{CCl}_4 \to n$ -гентан $\to \mathrm{C}_6\mathrm{H}_6 \to \mathrm{дноксан}$ сопровождается увеличением концентрации экваториальной конформации.

Выводы

1. Изучены дипольные моменты а-галогенциклогексанонов в различных растворителях.

2. Показано, что в растворе эти соединения находятся в виде равновесной смеси акснальной и экваториальной конформаций. Константа равновесия зависит от природы растворителя.

Академия наук УССР Институт полимеров и мономеров Поступила 18.I.1961

ЛИТЕРАТУРА

- 1. P. D. Bartlett, R. H. Rosenwald, J. Amer. Chem. Soc., 56, 1992, 1934. 2. J. Allinger, N. L. Allinger, Tetrahedron, 2, 64, 1958. 3. Т. Н. Плиев, Докл. АН СССР, 125, 1044, 1959. 4. С. Мидзусима, Строение молекул и внутреннее вращение, Изд. иностр.
- 4. С. Мидзусима, Строение молекул и внутреннее вращение, Изд. иностр. лит. М., 1957.

 5. W. D. Kumler, A. C. Huitric, J. Amer. Chem. Soc., 78, 3369, 1956.

 6. S. Yaroslavsky, E. D. Bergmann, J. Chem. Phys., 30, 635, 1960.

 7. E. J. Corey, J. Amer. Chem. Soc., 75, 2301, 1953.

 8. K. Kozima, Y. Yamanouchi, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4459, 1959.

 9. N. L. Allinger, J. Allinger, N. A. Le Bel, J. Amer. Chem. Soc., 82, 2926, 1960.

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ БОРА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОБМЕНА

V. О ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА РАЗДЕЛЕНИЯ КОЛОННЫ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И НАГРУЗКИ

А. В. Макаров и Г. М. Панченков

В наших предыдущих работах [1-4] были опубликованы некоторые данные, характеризующие разделение изотонов бора в противоточной насадочной колоные с использованием двух систем (BF3 — BF3 \cdot C₆H₅OCH₃ и BF₃—BF3 \cdot (C₂H₄Cl)₂O) на разных насадках (стеклянные кольца и нихромовые спирали) при различных температурах и нагрузках.

Очевидно, для успешного осуществления процесса разделения в крупных масштабах большое значение имеет правильный выбор оптимальных условий работы колонны, в частности ее температуры и нагрузки. Выяснению этого вопроса и посвящена дан-

ная работа.

Экспериментальная часть

Исследование зависимости коэффициента разделения колонны от температуры и скорости подачи комплекса проводилось на двухметровой насадочной колонне, конструкция и методика работы которой были описаны нами ранее [1-4]. Полученные на установке пробы бора анализировались на масс-спектрометре либо в виде В Гз (методику анализа см. в статье [4]), либо в виде Na₂B₄O₇ (методику анализа см. в статье [5]).

Результаты. На описанных ранее колонках [1-4] было проведено 32 опыта: опыты 5-9, 45-4 и 46-4 на одной установке 45-4 , 45-4 и 45-4 BF_3 ; в виде $Na_2B_4O_7$ анализировались только пробы опытов 24 и 29. Полученные данные* представлены на рис. 1.

Ввиду значительного разброса опытных данных по зависимости коэффициента разделения колонны от времени ее работы математическая обработка этих данных проводилась по методу наименьших квадратов, причем в качестве «спрямляющей» формулы было взято следующее эмпирическое выражение:

$$S - 1 = (S_p - 1) \frac{t}{t_{1/p} + t} , \tag{1}$$

где S — коэффициент разделения, отвечающий времени $t;\ \mathcal{S}_p$ — равновесное значение этого коэффициента (при $t=\infty$); $t_{1/2}$ — время достижения значения $\frac{S_p-1}{2}$.

При строгом анализе обработку полученных данных следовало бы проводить по одной из формул, описывающих приближение колонны к стационарному состоянию, например, по формуле С. И. Бабкова и Н. М. Жаворонкова [6]. Однако, как покавали соответствующие вычисления, расхождение между кривыми, рассчитанными по формуле (1) и по формуле С. И. Бабкова и Н. М. Жаворонкова, получается в нашем случае сравнительно небольшим, в пределах возможных ошибок опыта, тогда как расчет по формуле (1) можно проводить гораздо быстрее и проще. Рассматривая значения \mathcal{S}_p , полученные для анизольного комплекса при различ-

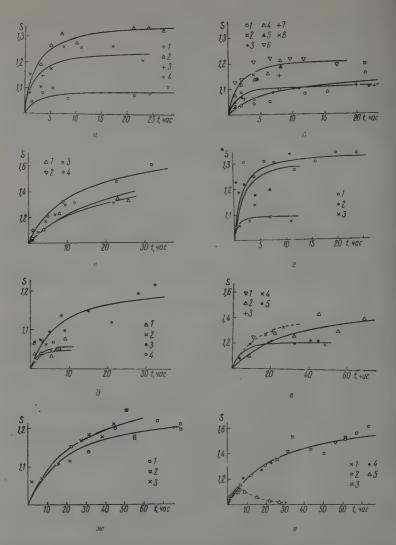
ных температурах (рис. 2), можно видсть, что коэффициент разделения, измеренный при разных скоростях потока комплекса (в интервале от 1 до 4 ма/мии), с повышением температуры колонны до комнатной температуры (от 5 до 20°) несколько уменьшается, затем (от 20 до 40°) быстро растет и далее (от 40 до 60°) онять падает. Исключение составляет опыт 1, проведенный при 5° и 1 ма/мии, однако следует иметь в виду,

что колонна в этом случае работала крайне нестабильно.

Такая своеобразная и сложная зависимость коэффициента разделения колонны от ее температуры может быть вызвана и объяснена различными причинами.

Во-первых, при повышении температуры, как известно, ускоряются диффузионные процессы, лимитирующие в нашем случае обмен изотопов бора между жидкой и газовой фазами (скорость самого изотопного обмена очень велика [7-8]), и, следовательно,

^{*} Некоторые из этих данных опубликованы ранее [1-4].



Рпс. 1. Зависимость коэффициента разделения колонны от времени ее работы: a (опыты 1-4): $BF_3 \cdot C_6H_5 OCH_3$; стеклянные кольца; 5° ; скорость подачи комплекса I-1 мл/мии, 2-2 мл/мии, 3 и 4-4 мл/мии (параллельные опыты); 6 (опыты 5-40) $BF_3 \cdot C_6H_5 OCH_3$; стеклянные кольца; 20° ; скорость подачи комплекса: I, 2 и 3-1 мл/мии (параллельные анализы и опыты), I, I и

более быстрое уменьшение значения ВЭТТ по сравнению с одновременным уменьшением значения α (от 1,039 при 0° до 1,028 при 30° [7]) может привести к росту S.

Во-вторых, появление максимума на кривых рис. 2 может быть связано с возникновением нового изотопного эффекта в колонне при десорбции BF_3 из комплекса. Как показали соответствующие опыты, поставленные нами, десорбция BF_3 из его анизольного комплекса при температурах $\sim 20-60^\circ$ происходит с заметной скоростью. Следовательно, когда комплекс, насыщенный при компатной температуре (20°), попадает в колонну, имеющую более высокую температуру ($\sim 40^\circ$), начинается выделение BF_3 из комплекса, стекающего по наса ке. Причем выделение BF_3 происходит не моментально и не только в самой верхней части колонны, а на значительном участке

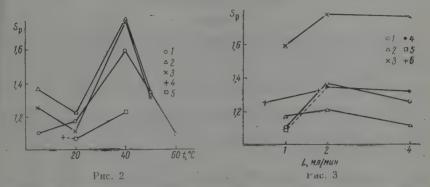


Рис. 2. Зависимость равновесного коэффициента разделения колонны от температуры. Условия опытов (1—21): $\mathrm{BF_3}\cdot\mathrm{C_6H_3}\mathrm{OCH_3}$; стеклянные кольца; скорость пода и комплекса: I—4 мл/мин, 2—2 мл/мин, 3—4 мл/мин; нихромовые спирали; 4—1 мл/мин, 5—2 мл/мин

Рис. 3. Зависимость равновесного коэффициента разделения колонны от скорости подачи комплекса. Условия опытов 1—17: BF₈·C₆H₅OCH₃; стеклянные кольца; температура: $I-5^{\circ}$, $2-20^{\circ}$, $3-40^{\circ}$, $4-50^{\circ}$ и $5-60^{\circ}$. Условия опытов 27, 28: BF₃·(C₂H₄-Cl)₂O; нихромовые спирали; $6-40^{\circ}$

пасадки, возможно даже по всей длине колонны. По поскольку такая десорбция сопровождается изотопным эффектом, причем в жидкой фазе также накапливается B^{10} , то будет наблюдаться дополнительное обогащение жидкой фазы изотопом B^{10} , которое будет увеличивать «основное» обогащение за счет реакции изотопного обмена. Очевидно, эффект десорбции будет полностью отсутствовать при температурах ниже комнатной, при дальнейшем же повышении температуры колонны (до $60-80^\circ$) скорость выделения BF_3 из комплекса возрастает, и основная масса BF_3 будет выделяться из комплекса сразу же, в верхней части колонны, что должно, естественно, привести к уменьшению влияния изотопного эффекта десорбции на коэффициент разделения.

Весьма вероятно, что обе эти причины действуют в нашем случае одновремению. Однако наибольшее значение, по-видимому, имеет все же изотопный эффект десорбции.

В пользу этого предположения говорит также и анализ литературных данных по влинию температуры на коэффициент разделения химобменных насадочных колонн. Появление максимума для \mathcal{S} с ростом температуры наблюдалось, папример, при обогащении \mathbb{C}^{13} путем обмена \mathbb{CO}_2 и $\mathbb{NH}_2(\mathbb{CH}_2\mathbb{CH}_2\mathbb{O}I)|\mathbb{ICO}_3$ [9] и \mathbb{N}^{15} путем обмена \mathbb{NO} и \mathbb{NN}_3 [10], т. е. в тех случаях, когда повышение температуры приводит к частичному разложению жидкой фазы (или $\mathbb{NH}_2(\mathbb{CH}_2\mathbb{CH}_2\mathbb{OH})\mathbb{HCO}_3$, или \mathbb{HNO}_3).

Аналогичная зависимость коэффициента разделения колопны от температуры наблюдалась нами и для комплекса BF_3 с хлорексом (см. рис., 1, e — a), хотя вследствие гораздо меньшего количества опытных данных она не так наглядно видна. Характерно, что для системы BF_3 — BF_3 · $(C_2\Pi_4CI)_2O$ коэффициент S_p для 60° оказался больше, чем соответствующий коэффициент для 40° . Это говорит о смещении положения максимума для комплекса BF_3 с хлорексом в область более высоких температур, что, впрочем, согласуется с большей термической устойчивостью BF_3 · $(C_2\Pi_4CI)_2O$ [11].

Зависимость коэффициента разделения S_p от скорости подачи комплекса представлена на рис. 3, из которого видно, что скорость подачи комплекса (в изученном интервале) мало влияет на S_p , за исключением случаев, когда при малых скоростях S_p значительно уменьшается. Отличие этих данных от соответствующих данных работы [7], в которой найдено монотонное уменьшение S_p с увеличением L (L — скорость подачи комплекса в колонну), может быть объяснено качеством использованных наса-

док. Вероятно, при достаточно большом уменьшении нагрузки часть насадки «выклю-

чалась» из работы, что и могло привести к появлению максимума.

Таким образом, разделение изотонов бора методом химического обмена наиболее целесообразно проводить при следующих условиях. Температура колоним должна быть несколько выше комнатной ($\sim 40^\circ$ для анизольного комплекса и $\sim 60^\circ$ для комплекса В F_3 с хлорексом). Скорость подачи комплекса выгодно поддерживать достаточно большой, так как хотя коэффициент разделения при этом несколько уменьшается, но возрастает производительность установки. Наконец, учитывая решающую роль диффузии как фактора, определяющего в нашем случае кинетику разделительного процесса, можно рекомендовать использование пасадки с максимальной удельной поверхностью.

Вывоны

1. При повышении температуры колонны равновесный коэффициент разделения вначале (до температуры, при которой насыщался комплекс) уменьшается, затем резко возрастает и далее снова падает, причем для комплекса с хлорексом положение максимума сдвинуто в область более высоких температур (по сравнению с BF₃·C₆H₅OCH₃J.

2. Подобная зависимость коэффициента разделения от температуры колонны связана, по-видимому, с возникновением изотопного эффекта десорбции ВF₃ из его

3. Для использованных насадок равновесный коэффициент разделения колонны S слабо зависит от скорости подачи комплекса (за исключением малых нагрузок).

Московский государственный университет пм. М. В. Ломоносова

Поступила 8.11.1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Панченков, В. Д. Моисеев, А. В. Макаров, Докл. АН СССР, 112, 659, 1957. 2. Г. М. Панченков, В. Д. Моисеев, А. В. Макаров, Ж. физ. хи-

мии, 31, 1851, 1957.

3. Г. М. Панченков, А. В. Макаров, Л. И. Печалин, Вестн. Московск. ун-та, сер. II, № 2, 3, 1960.

4. Г. М. Панченков, А. В. Макаров, Л. И. Печалин, Ж. физ. 24, 2400, 4000.

химии, 34, 2489, 1960.
5. А. М. Колчин, В. Ф. Малахов, Г. М. Панченков. Ж. физ. химии, 34, 2124, 1960.
6. С. И. Бабков, Н. М. Жаворонков, Докл. АН СССР, 106, 877, 1956.
7. А. А. Palko, R. М. Неаly, L. Landau, J. Chem. Phys., 28, 214

- 1958.
- 8. Г. М. Панченков, А. В. Макаров, Б. В. Розынов, Вюсти. Московск. ун-та, сер. II, № 3, 7, 1960.

9. Ю. К. Шапошников, Ж. физ. химми, 32, 869, 1958. 10. Т. I. Тауlог, W. Spindel, Proc. int. symposium isotope separation, Amsterdam, 1957, р. 158.

11. А. В. Макаров, Г. М. Панченков, Ж. физ. химии, 34, 639, 1960.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕЛОВАНИЯ

ЗОНДОВЫЙ СПОСОБ ИЗМЕРЕНИЯ ИМПЕДАНСА И УГЛА СДВИГА ФАЗ ДВСЙНОГО СЛОЯ

Н. П. Гнусин и Д. В. Савчик

В работе [1] одним из авторов был описан метод измерения элементов сопротивления двойного слоя при помощи зонда. Импеданс и угол сдвига фаз находьли из треугольника сопротивлений, построенного при помощи величин напряжений, измеренных между различными точками последовательно соединенных двойного слоя и эталоного сопротивления. Наиболее точное измерение напряжений можно осуществить при помощи лампового вольтметра.

Выпускаемые промышленностью приборы характеризуются низким классом точности. Несовершенство измерительной аппаратуры приводит к ощибкам, величина

жоторых тем больше, чем больше отличаются друг от друга отдельные значения измеряемых напряжений, используемых для постро-

ения треугольника сопротивлений.

В настоящей статье описывается способ измерения элементов сопротивления двойного слоя, в котором удается устранить дефекты, связанные с несовершенством прибора, служащего для измерения напряжений. Расположение приборов и электрическая схема установки изображены на рис. 1. Прямоугольная ячейка в с электролитом и двумя электродами э включена в разделенные цепи переменного и постоянного токов. Цепь переменного тока составляют: звуковой генератор тока ЗГ, разделительная емкость C', система эталонных сопротивлений R_1 , R_2 и емкости C_1 , реостат R'', регулирующий силу тока. В цень постоянного тока, кроме ячейки, входят разделительный дроссель $\mathcal{L}p$, потенциометрически включенный реостат R', аккумулятор $A\kappa$ в качестве источника тока и амперметр А, измеряющий силу тока.

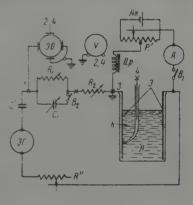


Рис. 1

В отличие от описанной ранее, эта схема содержит два эталонных сопротивления: R_1 п R_2 , а также магазин емкостей C_1 , соединенных между собою так, как показано на рисупке. Для измерения импеданса в схеме предусмотрен ламповый вольтметр, который по желанию может быть включен между точками 3 и 4 или 3 и 2. Сдвиг фаз определяется при помощи электронно-лучевого осциллографа, горизонтальные пластины которого постоянно подключены к точкам 3 и 1, а вертикальные — к точкам 3 и 2 или 3 и 4. Если папряжения, поданные на вертикальные и горизонтальные пластины осциллографа, совпадут по фазе, то на экране трубки прибора должна быть видна прямяя линия, в противном случае — эллипс.

Порядок работы при измерении электрических характеристик двойного слоя по этой схеме был принят следующий. После установки нужного поляризующего постоянного тока замыкалась цень переменного тока, и между электродом и зондом (точки 3 и 4) включался ламповый вольтметр. Отметив положение стрелки лампового вольтметра, переключали его на сопротивление R_2 (точки 2 и 3), изменяя которое, приводили стрелку прибора к отмеченному показапию. Величина сопротивления R_2 точно отвечает импедансу двойного слоя. Затем вертикальные пластины осциллографа подключали к двойному слою (точки 3 и 4). Изменением сопротивления R_1 и емкости C_1 добявались превращения эллипса на экране осциллографа в прямую линию. Пользуясь ручками горизонтального и вертикального усиления прибора, прямой линии давали даклон примерно 45° , обеспечивая тем самым наибольшую чувствительность ехемы к

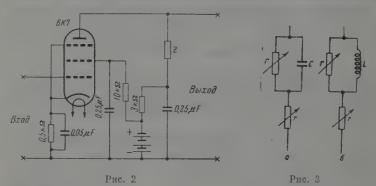
разности фаз. Угол сдвига фаз рассчитывался по формуле

$$\label{eq:phi} \log \phi = \frac{R_1^2 R_C}{R_1 R_C^2 + R_2 \left(R_1^2 + R_C^2 \right)} \ ,$$

где $R_C = 1/\omega C_1$ (ω — круговая частота)

При использовании осциллографа следует учитывать возможное наличие его собственной погрешности за счет фазовых сдвигов в каналах усилителей. Для проверки согласования фаз предусмотрено включение входа горизонтального усиления осциллографа на активное сопротивление R_1+R_2 , а включение входа вертикального усиления — на активное сопротивление R_2 . Прямая линия на экране трубки в этом случае указывает на отсутствие фазовых сдвигов. Примененный в работе электронно-лучевой осциллограф ЭО-7 не давал сдвига

фаз в каналах усилителей и позволял вести измерения описанным способом в пределах



от 30 до 4000 гд. Для расширения области измеряемых частот тока к осциплографубыла сконструпрована приставка, позволявшая выравнивать сдвиг фаз в каналах вертикального и горизонтального усилителей. Схема ее изображена на рис. 2. Приставка представляет собою обычный каскад усилителя, в анодную цепь которого вклюетавка представляет сообно обычный каскад услагителя, в анодную цель которого включено смешанию с сопротивление Z, содержавцее наряду с активным сопротивлением z емкость C (рис. 3, a) или индуктивность L (рис. 3, b). Изменением отдельных элементов сопротивления Z осуществлялось смещение фазы в том канале услягителя, к которому была подключена приставка. При использовании фазовращаетьного приставки для нужной частоты тока следует произвести регулировку усилителей, для чегоотключается емкость C_1 , а вертикальный вход осциллографа соединяется с точками Zи 3. Изменением элементов сопротивления Z производится согласование сдвига фаз в каналах усилителей и осуществляется подгонка нужного коэффициента усиления. После этого можно приступить к измерениям. Приставка позволяет значительно расширить диапазон измеряемых частот. Максимальная частота, при которой была испытана приставка, в наших опытах составила 200 кги.

Белорусский институт инженеров железподорожного транспорта Поступила

1. Н. П. Гнусин, Ж. физ. химии, 32, 689, 1958.

PROBE METHOD OF MEASURING THE IMPEDANCE AND PHASE SHIFT ANGLE OF THE DOUBLE LAYER

N. P. Gnusin, D. V. Savchik (Gomel')

Summary

The probe method of measuring elements of resistance in the double layer of an electrode are only now beginning to play a part in experimental technique. Much still remains to be learned about this new method and its possibilities are not known to the full. The present work was devoted to an attempt to modify the method so as to eliminate the effect of errors in the valve voltmeter on the accuracy of the measurements. This was solved by employing an electronic oscillograph as indicator of phase shift in the double layer.

ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ КАЛОРИМЕТР С ПОСТОЯННЫМ ТЕПЛООБМЕНОМ *

А. В. Киселев и Г. Г. Муттик

Определение тепловых эффектов различных процессов и, в частности, калориметрическое измерение теплот адсорбции газов и паров обычно производится по изменению температуры калориметра. В этих случаях теплоемкость калориметра при точных измерениях необходимо определять экспериментально. Изменение температуры калориметра во время выделения или поглощения тепла часто, однако, вссьма нежелательно. Так, папример, измеренные в серии последовательных опытов величны теплот адсорбции и соответствующие величины самой адсорбции относятся к разным температурам. Поэтому как с точки зрения точности и удобства работы (возможно применение компексационного метода), так и с точки зрения большей определенности результатов следует предночесть изотермический способ проведения калориметрического опыта. Изотермические условия достигаются в калориметрах, использующих фазовые переходы первого рода, папример в ледяном (см. обзор в [2]). Однако такие калориметры могут работать лишь при температуре соответствующего фазового перехода, имеют небольшую чувствительность и неудобны в обращении. Компенсационный принцип для приближения к изотермическим условиям пеловазовы в [3] путем поглощения сосновной части тепла изучаемого процесса за счет эффекта Пельтье.

Пользуясь в серии наших калориметров выделяющими тепло термометрами сопротивления, мы, естественно, не стремились устранить теплообмен калориметра с оболочной, но обеспечивали его постоянство, с тем чтобы джоулево тепло термометров сопротивления компенсировалось теплообменом калориметра с оболочкой при минимальном ходе его температуры. Обеспечение постоянного теплообмена между калориметром и оболочкой позволило рационально использовать преимущества термометров сопротивления, т. с. их чувствительность, стабильность и простоту конструкции.

Вначалс [4] мы использовали калориметры с постоянным теплообменом, в которых производилось измерение подъема температуры (при адсорбции) или се понижения (при десорбции). В [5] тепловые эффекты частично компенсировались включением или выключением нагревателя калориметра, что приближало калориметр к изотермическим условиям. В настоящей работе такое усовершенствование работы нашего калориметра с постоянным теплообменом было завершено путем автоматической компенсации измеряемого теплового эффекта, что обеспечило изотермические условия работы.

Рассмотрим вначале опыт, в котором происходит поглощение тепла в калориметре. Оно может быть изображено кривой I на рис. 1, a. В случае калориметра с адиабатической ободочкой при этом произойдет изменение температуры по кривой I на рис. $1, \delta$. Включение в калориметре нагревателя мощностью W (рис. 1, a, кривая 2) приведст к изменению температуры по кривой 2 рис. 1, б. Если включить этот нагреватель с подходящей мощностью во время поглощения тецла за счет измеряемого теплового эффекта, то изменение температуры калориметра будет происходить по кривой β рис. 4 , δ . Практически то же самое необходимо обеспечить и в случае, когда в результате изучаемого процесса в калориметре тепло выделяется. Отличие состоит лишь в том, что при выделении тепла нагреватель калориметра должен быть включен до опыта, а температура его оболочки должна быть выбрана так, чтобы все тепло, выделяемое этим нагревателем и термометрами сопротивления, отводилось в ободочку. Однако при таком способе компенсации измеряемого теплового эффекта сила тока в нагревателе должна была бы непрерывно изменяться. Чтобы обойти это затруднение, мы применили прерывистое включение нагревателя калориметра с постоянной мощностью (рис. 1, г). Как видно из рисунка 1, г, в этом случае изменение температуры калориметра во время опыта сводится к небольшим отклонениям, а учет количества тепла — к определению мощности нагревателя и времени его выключения при выделении тепла или включения при поглощении тепла.

Па рис. 2 изображена общая электрическая схема калориметра. Компенсирующий нагреватель калориметра 1 интается батареей аккумуляторов 2. Включение нагревателя осуществляется одной из групп контактов электромагнитного реле 3. Когда нагреватель 1 выключен, аккумуляторы 2 нагружены балластным сопротивлением 4. Время включения нагревателя суммируется счетчиком 5, приводимым в действие

^{*} Работа доложена на Первой Всесоюзной конференции по калориметрии 19 января 1961 г. [1].

контактами 6. Диск 7 вращается со скоростью 1 об./сек от синхронного мотора печатающего хронографа, приводимого в действие электронным генератором с кваревым стабилизатором частоты. Такая система обеспечивает учет времени включения пли выключения нагревателя c точностью не хуже c.01 сек. Сигнал к включению нагревателя d может подаваться вручную кнопкой d (к выключению — кнопкой d), причем пеносредственное включение (или выключение) нагревателя производится только после срабатывания контактов d0, управляемых хронографом.

При автоматической работе кнопка d2 замыкается перемычкой d0, а вместо

При автоматической работе кнопка 8 замыкается перемычкой 10, а вместо кнопки 9 подключается промежуточное реле 11. Во время главного перпода опыта запись хода калоримстра прерывается, выход дифференциального реле 12 переключается с самописца 13 на поляризованное реле 14, которое приводит в действие реле 11.

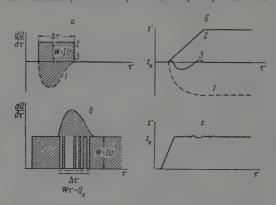


Рис. 1. Сравнение определений тепловых эффектов по изменению температуры калориметра (a, δ) и компенсационным методом (s, ϵ)

Как отмечено выше, в использованных нами ранее калориметрах [4] тепловой эффект определялся по подъему температуры калориметра, теплоемкость которого измерялась специальным опытом. Управление температурой оболочки калориметра осуществлялось так, чтобы в течение всего опыта сохранялась постоянная разность температуры между калориметром и оболочкой, т. е. чтобы обеспечивались условия постоянного теплообмена. Сохранение этих условий осуществлял регулятор, состоящий из дифференциального моста, тиратронного фотореле и нагревателя оболочки калориметра. При новом, изотермическом способе работы заданные до опыта температуры калори-

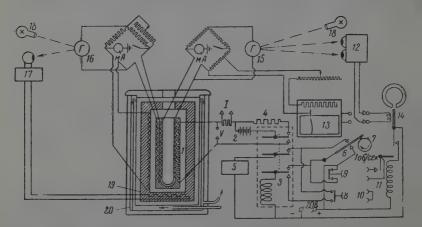


Рис. 2. Схема изотермического калориметра. Обозначения 1-15 даны в тексте, 16- регулировочный гальванометр, 17- тиратронное реле, 18- осветители, 19- металлическая оболочка калориметра и 20- водяная рубашка — термостат

метра и оболочки во время опыта принципиально не изменяются. Таким образом, и разность температур между калориметром и оболочкой, обеспечивающая постоянный теплообмен, также в течение опыта сохраняется. Неизменность температуры калориметра обеспечивается регулировкой работы нагревателя в самом калориметре. Эта регулировка осуществляется конгрольным термометром сопротивления через гальванометр 15, диф реренциальное фотореле 12 и управляющее реле 3 включения или выключения нагревателя 1.

Как и в предыдущих моделях калориметров с металлическими оболочками [4], основные части электрических схем расположены в оболочке калориметра. Благодаря тому, что в данном калориметре температура оболочки вообще не изменяется, эти части схем оказались в особенно хороших изотермических условиях, что дополнительно

улучшило стабильность работы калориметра. Как видно из рис. 2, схема регулировки температуры оболочки калориметра в данном приборе сохранена такой же, как и в предыдущих моделях калориметров с постоянным теплообменом. В принципе опа может быть заменена достаточно точным термо-

статированием только одной оболочки.

Некоторым недостатком этого метода является то, что при таком способе учета теплового эффекта при помощи счетчика времени выключения или включения нагревагеля затруднительно следить за скоростью выделения тепла в калориметре (иногда кинетика выделения тепла может дать дополнительную информацию об изучаемом процессе). Кроме того, в течение нескольких десятых долей секунды после включения нагревателя калориметра его сопротивление несколько отличается от сопротивления постоянно включенного нагревателя. Однако, несмотря на то, что за время опыта производится от 50 до 200 включений нагревателя, связанная с этим ошибка, как показывает простой расчет, при данной конструкции нагревателя [4], обеспечивающей хорошую теплопередачу к калориметру, не превышает 0.01 - 0.02%.

При помощи такого калориметра были проведены исследования теплот адсорбции в рабогах [6]. В этих опытах точность определения тепловых эффектов была не хуже 0,1-0,2%, а температура калориметра оставалась постоянной с точностью $1\cdot 10^{-50}$ в течение 6-8 час.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова Химический факультет

Поступила 10.V.1961

₽ ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Киселев, Г. Г. Муттик, Первая Всесоюзная конференция по ка-

лориметрии, Сб. тезисов докладов, Изд-во АН СССР, 1961, стр. 24.
2. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, Изд. МГУ, М., 1954.
3. Е. Саlvet, Н. Ргаt, Récents progrès en microcalorimétrie, Paris, 1958.
4. А. В. Киселев, В. Ф. Киселев, Н. Н. Микос-Авгуль, Г. Г. Муттик, А. Д. Рунов, К. Д. Щербакова, Ж. физ. химии, 23, 577, 1949; Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Г. Г. Муттик, Ж. физ. химии, 31, 1111, 1957; Г. Г. Муттик, Б. А. Фро-дов, Природные сорбенты Дальнего Востока, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 83. 5. А. А. Исирикян, А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 31, 2127, 1957. 6. О. М. Джигит, А. В. Киселев, Г. Г. Муттик, Коллоиди. ж., 23, 1064, 5, 1961

№ 4, 5, 1961.

ISOTHERMAL CALORIMETER WITH CONSTANT HEAT-EXCHANGE

A. V. Kiselev and G. G. Muttik (Moscow)

Summary

A calorimeter is described for measuring small and slowly evolving heats. Under constant heat exchange conditions between the calorimeter and envelope the method of compensating the measured heat automatically ensures isothermal operation of the calorimeter during the run. Control is carried out by means of a resistance thermometer. For runs of several hours duration the accuracy of the heat measurements is 0.1-0.2% for heat effects of less than 2 calories. The calorimeter has been used for measuring differential heats of adsorption.

ДИСКУССИЯ

О ПОСТОЯНСТВЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНОЙ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НА ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРИТЕЛЯ

(По поводу статьи Я. Ф. Меженного [1])

Е. Я. Горенбейн

В статьс [1] Я. Ф. Меженный рассматривает влияние диэлектрической проницаемости растворителя на электропроводность растворов и пытается доказать несостоятельность правила Писаржевского — Вальдена: $\lambda_0 \eta$ —coust, где λ_0 — предельная эквивалентная электропроводность, η — вязкость. Миение автора основывается на том, что с уменьшением диэлектрической проницаемости среды λ падает и постоянство $\lambda_0 \eta$ не сохраниется. Это иллострируется Я. Ф. Меженным литературными данными по исследованию электропроводности растворов хлороводорода в смеси растворителей (длоксано-водвая среда).

Ввиду того, что утверждения Я. Ф. Меженного противоречат как теоретическим положениям, так и экспериментальным фактам, мы на них остановимоя. Как известно, зависимость степени электролитической диссоциации от диэлектрической проницаемости растворителя определяется правилом Нериста — Томсона, утверждающим, что чем больше диэлектрическая проницаемость растворителя, тем больше, при прочих равных условиях, электролитическая диссоциация растворенного электролита*. Количественно эта зависимость для одного и того же электролита в разных растворителях

выражается формулой Вальдена: $\epsilon \sqrt{v} = {\rm const.}$, где ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя, v — разбавление, при котором электролит достигает одной и

той же степени диссоциации.

Я. Ф. Меженный вводит экспоненциальную зависимость λοη** от диэлектрической проницаемости растворителя, ничего не говоря о роли увеличения диэлектрической проницаемости среды при предельном значении эквивалентной проводности, т. е. когда электролит уже полностью диссоциирован. Очевидно, при условиях теряется физический смысл влияния возрастания до бескопсчпости диэлектрической проинцаемости растворители на числениые значения λ_0 . Ошибка Я. Ф. Меженного состоит в том, что он принимает значение \(\lambda \) при экстраноляции на нулевую концентрацию электролита для любых значений диэлектрической пронипаемости растворителя за предельное значение λ_0 и с этой точки зрения рассматривает правило Писаржевского—Вальдена. Как Л. В. Писаржевский [2—3], так и П. Вальден [4] показали, что постоянство произведения $\lambda_0 \eta$ сохраняется для растворов бинарных электролитов, причем отклонения от этого правила реже наблюдаются для иснов больших размеров. Постоянство произведения $\lambda_0 \eta$ выведено теоретически [5]. Таким образом, ясно, что постоянство произведения λ_0 η должно соблюдаться для двойных систем при условии полной диссоциации электролита. Именно на это условие и не обратил внимания Я. Ф. Меженный. Экспериментальные данные, приведенные Я. Ф. Меженным, относятся к системе, компоненты которой в отдельности не проводят тока. Система становится токопроводящей в результате взаимодействия веществ с образованием одного или более электролитов. Если, как нишет \hat{H} . Φ . Меженный, «...Данная функция получена нами из закономерности смещения равновесия $M^+ \stackrel{...}{\leftarrow} R^- \stackrel{...}{\subset} MR$ вправо при $D \to 1...$ », то, разумеется, постоянство количества ионов в растворе изменится при переходе от растворителя с большей диэлектрической проницаемостью к растворителю с меньшей диэлектрической проницаемостью, вследствие чего мы уже не получим предельного значения λ_0 . Это видио из численных значений константы диссоциации НСГ в диоксано-водпых растворах, определенных при 25°. Так, для растворов 70%-ного содержания диоксана $K_{\rm H}=8\cdot 10^{-2}$, а для 82%-ного — $K_{\rm A}=2\cdot 10^{-4}$

^{*} Рассматривается область концентраций, для которых соблюдается это правило.
** Автор пишет: « λ_0 η — произведение предельной эквивалентной электропроводности на вязкость растворителя в растворе при данном значенин D среды» [1].

[6]. Поэтому эти условия уже не отвечают тем, при которых должно соблюдаться постоянство произведения λ₂η в различных растворителях. Следовательно, приводимые Я. Ф. Меженным данные не могут служить доказательством отклонения от правила Писаржевского — Вальдена.

Из изложенного вытекает, что введение экспояенциальной зависимости произведеиня λ_0 η от диэлектрической проницаемости растворителя лишено физического смысла, так как это произведение при предельном значении эквивалентной электропроводности (а = 1) есть величина постоянная, не изменяющаяся с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя. Заслуживает внимания и то, что, как видно из рис. 2 статьи [1], всего две точки из экспериментальных данных ложатся на прямую, передающую зависимость $\lg \lambda_0 \eta$ от D.

Украинская академия с .- х. наук

Поступила 4.IV.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Ф. Меженный, Ж. физ. химии, 33, 550, 1959; Укр. хим. ж., 24, 563, 1958. 2. Л. В. Писаржевский и Н. Лемке, ЖРФХО, 37, 492, 1915. 3. Л. В. Писаржевский, Избр. тр., Изд-во АН УССР, 1936, стр. 277. 4. Р. Walden, Z. phys. Chem., 55, 207, 1906; Elektrochemie nichtwössiriger Lösungen, Leipzig, 1924, 167. 5. R. О. Негго g, Z. Elektrochem., 16, 1003, 1916. 6. Г. Харнед и Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, Изд. пностр. лит., 1952, стр. 312, 498, 505.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ — ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ СИСТЕМЫ ЙОД — ЙОДИД

С. В. Горбачев и В. А. Беляева

Пмеется ряд работ, посвященных изучению кинетики электроосаждения из комплекеных солей [1]. Обширные исследования были, в частности, проведены А. В. Измайловым [2], которому удалось установить интересную зависимость между эффективпой энергией активации электродного процесса и константой нестойкости разряжающегося комплекса.

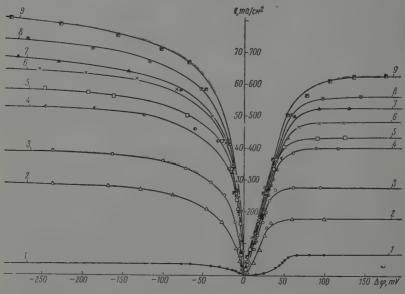


Рис. 1. Зависимость плотности тока от поляризации при 20,0° для раствора 0,0278 M $\rm J_2$ в 0,507 M KJ для катодного (слева) и анодного (справа) процессов: $\it I$ —0, 2—360, 3—637, 4—1190, 5—1477, 6—1900, 7—2250, 8—2530, 9—3000 об/мин.

Но электродные процессы с растворами комплексных солей, не сопровождающиеся образованием новой фазы, исследованы крайне мало. Между тем, исследование таких процессов позволило бы полнее установить закономерности электрохимической кинетики.

Для изучения подобного рода процессов нами была выбрана классическая йод-йодицная система $\mathbf{J} - \mathbf{J}^-$. Как известно [3], в этой системе присутствует комплексный ион \mathbf{J}_3 с константой нестойкости $\mathbf{K}_{\mathrm{H}} = 1, 4 \cdot 40^{-3}$. Катодный процесс для этой системы изучался несколькими авторами [4]. Изми исследованы пе только катодные, по и анодные процессы. Изучение проводилось при помощи вращающегося платинового дискового электрода площадью 0,12 см² температурно-кинетическим методом [5]. Кроме того, во всех исследованиях, выполненных с вращающимся электродом [4, 6],

носик электрода сравнения подводился извне к центру вращающегося диска на небольтое расстояние (1-2 мм), что вызывало влияние омического фактора, нарушало гидродинамический режим и вносило в измерения пекоторую ошибку. Нам удалось избежать этой ошибки, применив новую конструкцию вращающегося электрода.

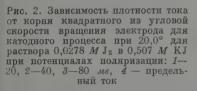
В качестве двигателя в установке для вращающегося электрода применялся синхронный мотор марки СД-09 М. Поляризация измерялась прямым компенсацион-

метолом.

Все измерения проводились при 0,3; 9,5; 20,0; 29,5°. На рис. 1 представлены поляризационные кривые для катодного и анодного процессов при различных числах оборотов платинового электрода и 20,0°. Соответствующие кривые при других температурах (0,3; 9,5; 29,5°) имеют аналогичный вид. Из рис. 1 можно сделать следующие заключения: 1) кривые для катодного и анодного процессов не симметричны; 2) анодная реакция идет примерно с большей в десять расскоростью, чем катодная; 3) на скорость обоих процессов существенно влияет перемешивание, причем на катодный процесс в большей степени, чем на анодный.

Обсуждение результатов

Известно, что при электролизе на вращающемся электроде в условиях установившегося ламинарного режима (а мы работали именно в этой области) ионы подаются ь. поверхности электрода тремя путями: миграцией, конвекцией и диффузией. В нашей





системе с данными концентрациями J2 и KJ имеется большой избыток KJ, и следовало ожидать, что лимитирующей стадией явится чисто диффузионный процесс, так как миградия комплексного пона \mathbb{J}_3^- к поверхности электрода почти полностью снимается избытком К.Ј. На рис. 2 и 3 представлена зависимость плотности тока і от корня квад-

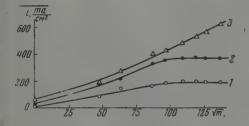
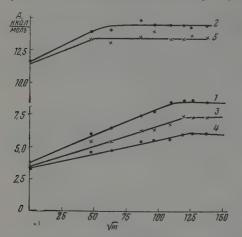


Рис. 3. Зависимость плотности тока от корня квадратного из угловой скорости вращения электрода для анодного процесса при $20,0^\circ$ для раствора $0,0278~MJ_2$ в 0,507~MKJ при потенциалах поляризации: 1-20, 2-40 мв, 3 предельный ток

ратного из угловой скорости вращения электрода (γω). Как видно, при малых скорсстях вращения электрода зависимость между i и $\sqrt{\omega}$ выражается практически прямыми линиями, что характерно для процесса, кинетика которого определяется скоростью диффузии реагента. В данном случае происходит диффузия J_3^- к поверхности электрода. Интересно попутно стметить, что как для катодного, так и для анодного процессов продолжение этих прямых для всех потенциалов поляризации и для предельного тока не попадает в начало координат, а отсекает на оси ординат некоторые конечные отрезки. При больших скоростях вращения электрода плотчость тока перестает зависеть. от числа оборотов и начипает определяться кинетикой самой электродной реакции. Эпергия активации катодного процесса увеличивается с ростом $\sqrt{\omega}$ (рис. 4, кривые 1, 3, 4) и от величины 3,7 ккал/моль при $\sqrt{\omega}=0$ сек. $^{-1/2}$ достигает значения 8,5 ккал/моль при $\sqrt[4]{\omega}=110$ сек. $-^{1/2}$, при поляризации 20 ме. При дальнейшем повышении скорости вращения электрода энергия активации остается постоянной величиной. При данном потенциале поляризации 20 мв, начиная со значения $\sqrt{\omega} = 110$ сек. $^{-2}$. происходит переход к химической поляризации. При более высоком потенциале поляризации, равном 40, 80 мв, такой переход наблюдается при более высоком значения $V \stackrel{...}{\omega} = 120~ce\pi.^{-1/2}$. Об этом же говорит и зависимость энергии активации от потенциала поляризации. Энергия активации от величины 9,3 ккал/моль при поляризации 10~мs падает до величины 3,8 ккал/моль при поляризации 100~мs. Это объясияется тем, что интенсивная выпужденная конвекция, создаваемая быстрым вращением электрода. Обеспечивает достаточный подвод реагирующего вещества к электроду. Поэто-



му концентрационная поляризация перестает быть лимитирующим фактором в кинетике электролиза. Происходит переход в кинетическую область, что означает переход к режиму электролиза с лимитирующей ролью химической поляризации.

Рис. 4. Зависимость энергии активации от корня квадратного из угловой скорости вращения электрода для раствора 0,0278 M J_2 в 0,507 M КЈ для случая: I, 3, 4—катодного процесса; D0 поляризации D1, D20 мв, D3, D5 — при поляризации D40 мв, D4—80 мв

С ростом потенциала поляризации эпергия активации падаст, так как с увеличением скорости электролиза затрудимется достаточный подвод реагирующего вещества к электроду. Происходит постепенный переход от химической поляризации к концентрационной. Изпротив, повышение скорости вращения электрода ведет к постепенному повышению эпергии активации в связи с увеличением доли химической поляризации в лимитирующей стадии.

Усм выше потенциал поляризации, тем более высокие скорости вращения необходимы для ликвидации диффузионных ограничений. При значительно более высоких скоростях вращения можно будет, очевидно, даже при значительной поляризации пе-

рейти в чисто кинетическую область.

Но при изучении электродных процессов, особенно таких, которые не сопровождаются образованием новой фазы, большую роль в скорости процесса играет не только подвод реагентов к поверхности электрода, но и отвод продуктов реакции от электрода.

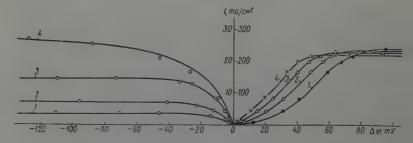


Рис. 5. Зависимость плотности тока от поляризации при 20,7°, n=360 об./мин. для катодного (слева) и аподного (справа) процессов для растворов: I=0.0033 M J₂ в 0,507 M KJ, z=0.0132 M J₂ в 0,507 M KJ, z=0.0132 M J₂ в 0,507 M KJ z=0.0132 M J₂ в 0,507 z=0.0132 M J₃ в 0,507 z=0.0132 M KJ

трода. Быстрый или медленный отвод продуктов от электрода может ускорять или замедлять электродный процесс. В этом смысле даже при чисто диффузионной лимитирующей стадии нельзя игнорировать миграцию понов. Так, для исследуемой йод-йодидной системы в катодном процессе подвод вещества осуществляется диффузией и конвекцией, миграция направлена в противоположную сторону от электрода, ток же переносят поны J-, находящиеся в избытке. Отвод продуктов J- осуществляется миграцией и диффузией,

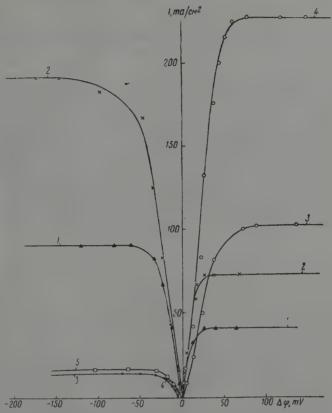


Рис. 6. Зависимость плотности тока от поляризации при 20,6°, n=360 об./мин. для катодного (слева) и анодного (справа) процессов для растворов: $I\!-\!0,087\,M$ J $_2$ в 0,206 M KJ, $2\!-\!0,174\,M$ J $_2$ в 0,412 M KJ, $3\!-\!0,0123\,M$ J $_2$ в 0,506 M KJ, $4\!-\!0,0123\,M$ J $_2$ в 0,506 M KJ, $5\!-\!0,0174\,M$ J $_2$ в 0,041 M KJ

т. е. довольно быстро, что не создает ограничений в кинетической области. В анодном процессе подвод вещества осуществляется миграцией и диффузией, отвод продуктов — только диффузией, т. с. довольно медлению. Возникает блокирование электродной поверхности продуктами реакции, что создает затруднения в кинетике процесса и будет лимитировать скорость электродной реакции в целом. Это и подтвердилось пашими исследованиями.

На анодный процесс перемешивание влияет не в такой степени, как на катодный. Из рис. 1 видно, что при 3000 об./мин. скорость катодного процесса возрастает в 22.4 раза, в то время как для анодного — всего в 9,6 раза. Это говорит о том, что в процессе окисления больший вес имеет химическая поляризация. Этот вывод подтверждает и зависимость i от √ ω, где излом на кривых виден более отчетливо при всех потенциалах поляризации. Для зависимости энергии активации от √ ω (рис. 4, кривые 2, 5) получаем прямую линию, т. с. вращение электрода не изменяет величины энергии активации, что характерно для химической поляризации. Величина энергии активации 13,5—14,5 ккал/моль также говорит о том, что в данном случае лимитирует процесс сама электродная реакция. Для подтверждения этой мысли было исследовано влияние концентрации КЈ и Ј₂, так что при постоянной концентрации КЈ варьировалась

концентрация J_2 и, наоборот, при постоянной концентрации J_2 варынровалась концентрация KJ. Получены следующие интереспые результаты. Как видно из рис. 5, при увеличении концентрации J_2 при поляризации 10, 20, 30, 40 мв, а в искоторых случаях и при 50, 60, 70 мв, т. е. до предельного тока, анодный процесс ускоряется, и каждая последующая кривая с большей концентрацией йода лежит левсе предыдущей. Это можно объясшить изменением окислительно-восстановительного потешциала

системы. Исходя из уравнения Нернста $E=E_N+rac{RT}{nF}\lnrac{c_{
m J_z}}{c_{
m Tz}^2}$ и учитывая

наличие комплексного иопа \mathbf{J}_3^- , находим, что E с увеличением концентрации модекулярного J_2 при c_{J^\perp} — const увеничивается. Как следует из работ [7], E от величины 180 же при $c_{{\bf J}_2}=4,580\cdot 10^{-5}$ изменяется до 369,5 же при $c_{{\bf J}_2}=5,09\cdot 10^{-2}$ при условин $c_{{\bf J}_1}=\cos t=1,108\cdot 10^{-1}$. Электродный потенциал при этих условиях сдвигается в положительную сторону, уменьшая тем самым поляризацию и создавая впечатление ускорения электродной реакции. Аналогичный случай имеется у нас. При постоянной концентрации йедида $c_{J^+}=5,06\cdot 10^{-1}\,$ концентрация молекулярного йода увеличилась от 3,4·40⁻³ до 2,46·40⁻² и поляризационные кривые для растворов с боль-шей концентрацией лежат левее кривых для растворов с меньшей концентрацией. В области же предельных токов получается обратиая картина: чем меньше концентра-ция йода, тем выше предельный ток, т. с. получается, что йод J₂, образуя комплекс, связывает ионы J- и как бы утяжеляет их, затрудияет их передвижение, причем такос связывание тем больше, чем больше концентрация 12 и, следовательно, тем меньше становится величина предельного тока. Особенно отчетливо это видно при сравнении кривых 2 и 4 на рис. 6. При почти неизменной концентрации К 1 (0,506 и 0,412 М) конна вых 2 н 4 на рис. о 1 при почи и казыванов монентрация молекулирного пода изменилась в 14 раз, это привело к снижению ведичины предельного тока с 226 ма/см² для раствора 0,506 M КЈ + 0,0123 M Ј $_2$ до 73 ма/см² для раствора 0,412 M КЈ + 0,174 M Ј $_2$, т. е. более чем в три раза. Скорость анодного процесса зависит от концентрации как Ј $^-$, так и Ј $_2$, отмечается большое влияние комплексного иона Ј. Лимитирует процесс сама электродиая реакция.

Химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступпла 26.1.1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Укше, А. И. Левин, Ж. физ. химии, 27, 1396, 1953; М. Д. Жолудев, В. В. Стендер, Укр. хим. ж., 24, 570, 1958; И. К. Руспак, Научн. докл. высш. школы, 4, 646, 1958; Е. А. Укше, Ж. физ. химии, 34,

259, 1960.
2. А. В. Измайлов, Изв. вузов, 2, 118, 1958; 2, 127, 1958; 2, 562, 1959; 2, 568, 1959; Науч. докл. высш. школы, 2, 240, 1958; 2, 245, 1958.
3. А. А. Яковкин, Z. Phys. Chem., 13, 539, 1894; 20, 19, 1896; Dowson, J. Chem. Soc., 79, 238, 1901; G. Jones a. B. B. Kaplan, J. Amer. Chem. Soc., 50, 1845, 1928.

E. A. Ноддега. М. В. Стаісh man, J. Amer. Chem. Soc., 76, 1431, 1954;
 А. И. Федорова, Г. Л. Видович, Докл. АН СССР, 109, 135, 1956.
 С. В. Горбачев, Тр. Четвертого совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР,

С. В. Торбачев, гр. четвергого совещания по эксперати.
 1959, 61.
 В. А. Хадеев, Ф. Ф. Квашина, Изв. вузов, 3, 249, 1960; А. Н. Фрумкин, Э. А. Айказян, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., № 2, 202, 1959; А. Н. Фрумкин, Г. А. Тедорадзе. Докл. АН СССР, 118, 530, 1958; Е. Будевский, С. Тошев, Докл. АН СССР, 130, 1047, 1960; Г. П. Дезидерьев, С. И. Березина, Докл. АН СССР, 130, 1270, 1960.
 А. И. Русанова, Ж. общ. химии, 8, 1272, 1938; Freir, Resch, Z. Elektrochem., 60, 473, 1956.

ЭНЕРГИЯ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ И «ЭФФЕКТ ВЫТАЛКИВАНИЯ» $A.~H.~\Phi$ румкин

Как известно, определению из опытных данных доступны суммы химических энергий гидратации катионов и анионов A_{ch} или разности энергий гидратации ионов одного знака; для того чтобы перейти от этих величии к энергиям отдельных ионов, необходимо сделать допущение об энергии гидратации одного из понов или какие-либо другие дополнительные предположения, например, о равенстве этих величин для определенных катиона и аниона. И. А. Измайлов [1] обходит эту трудность при помощи метода, который сводится по существу к нахождению указанных сумм или разностей для сочетания искоторого иона, например, Π^+ или Λg^+ , с ионом соответственно протпеоноложного или того же знака достаточно большого радпуса, предполагая, что химическая свободная энергия гидратации при возрастании r стремится к нулю как 1/r. Величины, характеризующие предел указанных сумм или разностей при $1/r \to 0$, находятся экстраполяцией из данных, относящихся к нонам галогенов и целочных металлов с различными значениями r. При обсуждении этого вопроса мною было обращено внимание на то обстоятельство, что часть энергии гидратации, зависящая от ван-дер-Ваальсовых сил, не убывает при возрастании r, а для достаточно больших r возрастает как r^2 . Эта точка зреши, упомянутая в указанной статье, не излагалась мною до

сих пор в печати. Настоящее сообщение имеет целью ее уточнение.

В качестве примера рассмотрим величину зависящего от ван-дер-Ваальсовых сил слагаемого свободной эпергии гидратации для случая ионов типа тетразамещенных аммониев. При определении интересующей нас величины в первом приближении такой ион можно рассматривать, абстрагируясь от заряда, как капельку углеводорода с радиусом r*. В дальнейшем используем прием, уже неоднократно применявшийся в аналогичных расчетах [3, 4]. Для того чтобы внести эту канельку в водную среду, создадим в ней полость с раднусом r, для чего нужно затратить работу $4\pi r^2\sigma_1$, где σ_1 — поверхностиое натяжение воды. При заполнении этой полости углеводородом выигрывается работа $4\pi r^2 a$, где a — свободная энергия адгезии углеводорода к воде на cм², равная $\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12}$; $\sigma_2 -$ поверхностное натяжение углеводорода и σ_{12} пограничное натяжение вода — углеводород. Суммарная затрата работы при перенесении капельки углеводорода из газовой фазы в водную среду равна, следовательно, $4\pi r^2 (\sigma_{12} - \sigma_2)$ — результат, который непосредственно получается и при сопоставлении пачального и конечного состояний системы. Полагая для σ_{12} и σ_{2} соответственно 50,8 и 21,8 $p_{\rm F}/c_{\rm M}^2$ — экспериментальные значения для октапа С $_8$ Н $_{18}$ при 20° [5], а r равным $5,29 \cdot 10^{-8}$, т. е. радиусу катиона $N(C_5H_{11})_4^+$ [6], получаем для интересующей нас величины 14,7 ккал на г-ион. Применение макросконической модели для определения энергии гидратации рассматриваемого иона представляется, казалось бы, оправданным, поскольку, например, расчет по формуле Стокса дает для него правильное значение подвижности [6], однако получение значение завышено, так как в нашем расчете не было учтено влияние радпуса кривизны на величины о. Другим источником ошибки является то обстоятельство, что использованные значения с12 и се относятся к углеводороду с неразветвленной ценью; правильнее было бы использовать величины для углеводородов типа СК4, но таких данных, по-видимому, нет в литературе. Используя данные, приведенные в [5], можно провести аналогичный расчет и для изменения полной энергии; полученное значение 4,9 ккал значительно меньше, но имеет тот же знак, что и для изменения свободной энергии.

Существование указанного «эффекта выталкивания» проявляется в значительной адсорбируемости нопов тетраамиламмония [7] и должно приводить к высоким значениям коэффициентов их распределения между неводными растворителями и водой. На основании определения зависимости разностей потенциалов на грашице между водными и неводными растворами электролятов от природы электролита можно было бы количественно определить зависимость коэффициентов распределения от размеров нонов, однако, по-видимому, измерения такого рода для нонов указанного типа до сих пор не

проводились (ср. [8]).

^{*} Предположение, согласно которому зависящее от некулоновского взаимодействия с растворителем слагаемое в выражении для свободной энергии большого иопа тождественно с соответствующей величиной для незаряженной частицы того же радиуса, было использовано в недавно появившейся работе [2].

Для оценки влияния эффекта выталкивания на всличину свободной энергии гидратации органических ионов могут быть также использованы имеющиеся в литературе опытные данные, относящиеся к незаряженным молекулам с длинной цепью. Из возрастания летучести растворенных в воде алифатических соединений с неразветвленной цепью, например спиртов, с ростом длины цепи следует, что свободная энергия гидратации при 20° изменяется на 0.16-0.175 ккал при увеличении длины цепи на одну СН2-групиу [9, 10]. Отсюда следует, что снижение свободной энергии гидратации за счет эффекта выталкивания для иона триметилцетиламмония $(C_1 \ M_{33}) \ N(CH_2)^3_3 \ должно$ превышать примерно на 3.2 ккал соответствующую величину для иона NH_4^+ . При применении этого способа расчета к иону $N(C_5 \ H_{11})^4_4$, судя по значениям летучести, приводим в [9] для метилового и третичного бутилового спиртов, на каждую CH_2 -группу следовало бы набавлять не 0.17, а 0.2 ккал, что приводит к значению величины возрастания эффекта выталкивания при персходе от NH_4^+ к $N(C_5 \ H_{11})^4_+$ порядка 4 ккал.

Таким образом, второй способ расчета приводит к заметно меньшим значениям для зависящего от некулоновских сил слагаемого свободной энергии гидратации, чем первый (эффект выталкивания для иона NH₄⁺ вероятно мал). Еще более существенное расхождение между результатами обоих способов расчета проявляется при рассмотрении соответствующего слагаемого для полной энергии гидратации. А именню, первый способ расчета приводит, как указано выше, к величине, хотя и меньшей, но того же знака, что и для свободной энергии; между тем, при увеличении длины цепи в гомологических рядах свободная и полная энергия гидратации газообразных органических соединений изменяется в противоположных направлениях [9]. Несмотря на снижение растворимости при увеличении длины цепи, выделяющаяся при пропессе растворения газообразных органических соединений энергия при увеличении длины цепи возрастает. Принимая во впимание, что при первом способе расчета были сделаны некоторые вызывающие сомпения допущения, результаты, полученные по второму методу, следует считать более надежными, откуда, в частности, следует, что эффект выталкивания больших органических ионов имеет энтропийное происхождение.

Во всяком случае, приближенные оценки величины ван-дер-Ваальсового слагаемого свободной энергии гирратации показывают, что для органических ионов, с которыми реально приходится иметь дело в электрохимических исследованиях, слагаемое этс достигает весьма заметных значений. Последнее особенно хорошо видно, если учесть, что выигрыш свободной энергии при переносе нона из вакуума в воду, рассчитанный N.2

по формуле $\frac{\mathrm{Ne}^2}{2\,r}(1-1/D)$, составляет для иона с $r=5,29\cdot 10^{-8}$ всего $\sim 30\,$ ккал. Для иона с r порядка $10\,$ Å эффект выталкивания должен, таким образом, свести свободную энергию гидратации к нулю.

Провести аналогичные расчеты для неорганических ионов с $r=1,5-2\cdot 10^{-8}$ представляется затруднительным. Следует отметить, что хотя эффект выталкивания и не учитывался обычно при расчете энергии гидратации, к предположению о его существовании прибегали для объяснения возрастающей в ряду $Cl^- < Br^- < J^-$ адсорбируемости неорганических аннонов на свободной поверхности водных растворов

и на границе вода/ртуть [3, 11].

Коэффициент распределения аннонов между спиртами и водой значительно выше, чем коэффициент распределения катионов*. По аналогии с поведением вышеупомянутых органических ионов, можно было бы сделать вывод о существовании некоторого эффекта выталкивания апионов галогенов, снижающего абсолютную величину их свободной энергии гидратации и возрастающего при возрастании радиуса. Такой вывод можно, однако, сделать лишь с большой осторожностью, так как имеется, по-видимому, существенное различие между влиянием размеров частицы на некулоповскую часть свободной эпергии гидратации в случае алифатических соединений и простейших неорганических понов. При процессе растворения газообразных органических соединений в воде разница между энтроциями начального и конечного состояний (отрицательная энтрония гидратации) растет с увеличением длины цепи, что и приводит к возрастанию их летучести из водных растворов [9]. Между тем, в случае ионов галогенов и щелочных металлов с ростом радиуса отрицательная энтропия гидратации падает и притом на величину, которая не может быть объяснена уменьшением орпентирующего действия электрического поля иона на диполи воды [6, 13]. Если все же вывод о существовании возрастающего с радиусом эффекта выталкивания анионов считать правильным, то в расчет Н. А. Измайлова надо было бы внести некоторую поправку, так как при применении метода экстраполяции следовало бы пользоваться значениями свободных энергий гидратации, не включающими эффект выталкивания. Как легко убедиться, рассматривая способ экстраноляции, примененный в [1], такая поправка привела бы к некоторому повышению рассчитанных абсолютных значений химических свободных энергий гидратации катионов и к некоторому снижению тех же величин для анионов.

^{*} Так, из результатов расчетов, любсзно сообщенных автору Н. Λ . Измайловым, следует, что величина положительного значения свободной химической энергии сольватации в случае однозарядных катионов Li⁺ — Cs⁺ убывает в среднем на 5 $\kappa \kappa a n$, в случае же анионов Cl⁻ — J⁻ — всего на 2 $\kappa \kappa a n$ при переходе от воды к $C_{\phi}H_{\phi}OH$.

Хотя указанная поправка и была бы, вероятно, невелика, такой результат мог бы представить определенный интерес в связи с тем, что между химическими и доступными экспериментальному определению реальными энергиями гидратации $A_{\bf r}$ существует соотношение

$$A_{ch} = A_r + n F \chi_{\text{H}_2\text{O}}, \tag{1}$$

которое позволяет определить $\chi_{\mathrm{H}_{*}\mathrm{O}}$ — разность потенциалов на границе между водой и газом (n — число положительных зарядов иона; свободные энергии гидратации даны со знаком +). Расчет по (1) при использовании более надежных из числа приведенных ранее в литературе значений A_{ch} дает для $\chi_{\mathrm{H}_2\mathrm{O}}$ отрицательные величины, лежащие между -0.3 и -0.48 c, в то время как ряд других соображений заставляет считать более вероятным для $\chi_{\rm H,0}$ небольшое положительное значение ($\sim 0.1~e$) [14, 15]. Указанное расхождение спижается при использовании значений $A_{
m ch}$, приведенных в [1] в сочетании с наиболее достоверными опытными значениями A_r Рэндльса [16] *. Среднее из данных, относящихся к ионам Na+, K+, Rb+, Cs+, Cl-, Br- и J- (Li+ несколько выпадает), дает для разности $A_{\rm ch}-A_r$ величину — 2,6 \pm 0,8 ккал, откуда $\chi_{\mathrm{H,O}} = -$ 0,11 **. Некоторое повышение рассчитанных величин A_{ch} для катионов еще более снизило бы расхождение между этой величиной и указанной выше. Таким образом, дальнейшее уточнение расчетов величин A_{ch} представляется весьма

В заключение выражаю благодарность чл.-корр. АП СССР Б. В. Дерягину и проф. А. Б. Таубману за ценное обсуждение некоторых вопросов, затропутых в нас-

тоящей статье.

Академия наук СССР Институт электрохимии Поступила 13.V.1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов, Ж. физ. химии, 34, 2414, 1960. 2. Е. Grunwald, G. Baughman, G. Kohnstam, J. Amer. Chem.

Soc., 82, 5801, 1960.

3. A. Frumkin, S. Reichstein, R. Kulvarskaja, Kolloid.-Z., 40, 9, 1926; А. Н. Фрумкин, Z. phys. Chem., 109, 34, 1924.

4. Н. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, 1945, стр. 321.

5. W. Harkins, Y. Cheng, J. Amer. Chem. Soc., 43, 35, 1921.

6. K. Stokesa R. Robinson, Electrolyte Solutions, London, 1959.

6. K. Stokes a. R. Robinson, Electrolyte Solutions, London, 1959.
7. H. Bax и A. Гильман, Ж. физ. химин, 12, 161, 1938.
8. H. Strehlow, Z. Elektrochem., 59, 744, 1955.
9. A. V. Butler, Trans. Farad. Soc., 33, 229, 1937.
10. И. А. Каковский, Тр. Ин-та горного дела АН СССР, 3, 255, 1956.
11. D. C. Grahame, J. Amer. Chem. Soc., 79, 3006, 1957; Тр. 4-го совещания по электрохимии 1956 г., Изд-во АН СССР, 1959.
12. К. Schäfer, Z. Elektrochem., 59, 233, 1955; К. Schäfer, А. Регеz, Маsiá, H. Jüntgen. тамже, стр. 425.
13. H. S. Frank, M. W. Evans, J. Chem. Phys., 13, 507, 1945.
14. А. Фрумкин, З. Иофа, М. Герович, Ж. физ. химии, 30, 1455, 1956.
15. A. Frumkin, Electrochim. Acta, 2, 351, 1960.
16. J. E. B. Randles, Trans. Farad. Soc., 52, 1573, 1956.
17. O. Klein, E. Jange, Z. Elektrochem., 43, 570, 1937.

** Как мне было любезно сообщено Н. А. Измайловым, аналогичный расчет, про-

веденный им песколько иным путем, привел к значению $\chi_{H_{*}O} = -0.17$.

^{*} Данные Рэндльса несомиенно более точны, чем более ранние данные [17]; остается, однако, не совсем ясным, не присутствовал ли в опытах Рэндльса на новерхности ртути адсорбированный слой влаги, в то время как в расчете, при помощи которого из опытных значений вольта-потенциалов находят A_{r} , используется величина Работы выхода электрона из ртути, относящаяся к чистой поверхности.

- ОЦЕНКА ПОВЕРХНОСТНОЙ ПРОВОДИМОСТИ КОНТАКТА ГЕРМАНИЙ — ЭЛЕКТРОЛИТ

В. А. Мямлин

Исследование поверхностной проводимости является хорошим методом изучения поверхностных свойств полупроводников и контактов полупроводников с другими сре-

Оценим здесь величину поверхностной проводимости контакта электролит п-германий и будем существенно опираться при расчетах на предположения о свойствах

контакта, сделанные в работе [1].

При аподном растворении германия при малых токах наблюдается логарифмическая зависимость тока от напряжения, которая в настоящее время может быть получена несколькими способами. Естественно, что распределение заряда будет существенно зависеть от предположения о характере кинетики растворения, поэтому исследование поверхностной проводимости без сомнения будет способствовать выяснению электрохимических свойств растворения.

Проводимость области, прилегающей к контакту, отлична от проводимости однородного полупроводника. Это различне в проводимостях обусловлено следующими причинами. Контактиая разность потенциалов приводит к различию в числе носителей у поверхности и в глубине полупроводника. Аналогично, плотность понов у контакта отлична от плотности ионов в отдаленном от контакта объеме. Подвижность носителей тока у поверхности также отлична от объемной. Это связано с тем, что ширина поверхностного слоя сравнима с длиной свободного пробега носителей. Поэтому столкновение посителей с поверхностью существенно и приводит к уменьшению подвижности. Наконец, возможен следующий эффект. Ионы электролита, находящиеся у полупроводника, могут располагаться упорядоченным образом, поэтому не исключена возможность, что в приконтактной области электролита ввиду упорядоченного расположения ионов может возинкать электрониая проводимость. Последний случай, однако, исследовать здесь не будем.

Перейдем к расчету поверхностной проводимости полупроводника с попределяющейся следующим образом:

$$\sigma_p = \Gamma_p \mu_{v \phi \phi}, \qquad (4)$$

 $\sigma_p = \Gamma_p \mu_{\psi \Phi},$ где Γ_p — полный заряд дырок, приходящийся на единицу поверхности, $\mu_{\varphi \Phi \Phi}$ верхностная подвижность дырок. В соответствии с предположениями, сд. ланными в работе [1], считаем, что поверхность обогащена дырками, и электронной поверхностной проводимостью будем пренебрегать. Поэтому полный заряд поверхности с хорошим приближением можно считать равпым заряду дырок Γ_p . Полный заряд может быть легко найден из следующего уравнения

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -4\pi\rho (x), \qquad (2)$$

где p(x) — плотность внутри полупроводника на расстоянии x от контакта, $\varphi(x)$ потенциал в точке х.

Величина Гр в данном случае равна

$$\Gamma_p = \int_0^\infty \rho(x) dx. \tag{3}$$

Интегрируя правую и левую части уравнения (2) по x, получаем

$$\int\limits_{0}^{\infty}\frac{d^{2}\varphi}{dx^{2}}\;dx=-4\pi\;\int\limits_{\infty=0}^{\infty}\;\rho\left(x\right)dx.$$

Так как электрическое поле в глубине полупроводника равно нулю, то находим:

$$\frac{E_{\rm R}}{4\pi} = \Gamma_p,\tag{4}$$

где $E_{_{
m K}}$ — электрическое поле на контакте полупроводника.

При определении $\mu_{\odot \Phi \Phi}$ будем следовать [2]. Не будем повторять вычислений, выполценных в работе [2], однако отметим существенные физические предположения, положенные в основу расчетов. Отражение дырок от поверхности предполагается диффузным. Это обозначает, что частица, столкнувшись с поверхностью, рассеивается на произвольный угол. Математически это соответствует тому, что наложение электрического поля вдель поверхности раздела не изменяет распределения Больцмана по скоростям у самой поверхности. Для простоты будем далее предполагать, что в полупроводнике при равновесии существует постоянное электрическое поле, равное $E_{\rm R}$. Как увидим дальше, при таком предположении получим заниженное значение проводимости.

В этом случае, в соответствии с работой [2], имеем:

$$\mu_{\vartheta\bar{\Phi}\bar{\Phi}} = [1 - \exp(1 - \operatorname{erf}\alpha)] \,\mu_{\vartheta\bar{\Theta}}, \tag{5}$$

$$\operatorname{erf} \alpha = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{\alpha} \exp(-x^{2}) dx. \tag{6}$$

Величина а определяется следующим образом:

$$\alpha = \frac{\sqrt{2mkT}}{eE_{\rm K}\tau}, \qquad (7)$$

где т — время релаксации в германии, μ_{00} — объемная проводимость в глубине полу-

В соответствии с [1], контактное поле $E_{\rm R}$ велико. (В работе [4] требовалось, что-бы $y_{\rm R} > 1/t_0$, где $y_{\rm R}$ — величина, пропорциональная электрическому полю, а t_0 — пропорциональна длине слоя Гельмгольца.)

Легко показать, что для германия выполняется соотношение $\alpha \ll 1$. Разлагая выражение для $\nu_{\partial\Phi\Phi}$ в ряд по малому α , получаем

$$\mu_{\theta \Phi \Phi} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \mu_{06} = \frac{2\sqrt{2mkT}}{\sqrt{\pi} eE_{..}\tau} \mu_{06}. \tag{8}$$

Таким образом, видно, что эффективная подвижность значительно меньше $y_{\alpha \delta}$, так как $\alpha \ll 1$.

Существенно заметить здесь, что формула (8) дает запижению значение для $\nu_{\rm в b \Phi}$. Действительно, выражение (8) получено в предположении, что перпендикулярно контакту приложено постоянное поле $E_{\rm R}$. В действительности, электрическое поле уменьшается по мере удаления от контакта. Помня, что $\mu_{\rm o 0} = e \tau / m$ и используя формулы (4), (4) и (8), находим

$$\mu_{a \Phi \Phi} = rac{1}{\pi^{2/2}} \sqrt{rac{kT}{m}}$$
 .

Представляя для m значение массы электрона и предполагая что система находится при компатной температуре, получаем:

$$\sigma_p = \frac{1}{\pi^{4/2}} \sqrt{\frac{kT}{m}} = 106 \text{ CGSE} = 10^{-6} \text{ 1/om}.$$

Перейдем теперь к оценке поверхностной проводимости электролита и покажем, что она значительно меньше, чем поверхностная проводимость дырок в полупроводнике.

Пе будем учитывать изменение поверхностной проводимости попа. Как видно в формуле (8), учет столкновений со стенкой приводит лишь к уменьшению подвижности. Для электролита будем иметь соответственно

$$\sigma_p^{\vartheta} = \Gamma_{\vartheta} \mu_{oo}^{\vartheta}$$
.

Так как поверхность в целом не заряжена, то $\mid \Gamma_9 \mid = \mid \Gamma_p \mid = E_{\rm R}/4\pi$. Подвижность электролита $\mu_{06}^{\rm B}$ по порядку величины равна

$$\mu_{00}^{0} = 5 \cdot 10^{-4} \ cm^{2} / cek \cdot 8,$$

а так как поля в германии заведомо меньше, чем $10^{10}~e/c_M$, то $\sigma_p^3 \ll \sigma_p$.

Таким образом, поверхностная проводимость ионов электролита несущественна. Автор благодарит чл.-кор. АН СССР В. Г. Левича за полезиые обсуждения.

> Поступила 31.III 1961

ЛИТЕРАТУРА

- Ю. А. Вдовин, В. Г. Левич, В. А. Мямлин, Докл. АН СССР, 126, 1296, 1959.
- 2. J. R. Schrieffer, Phys. Rev., 97, 644, 1955 (имеется русский перевод в сборииме статей «Проблемы физики полупроводников», Изд. иностр. лит., 1957).

РЕПЕНЗИИ

РЕЦЕНЗИЯ НА КНИГУ А. Т. ВАГРАМЯНА И Ю. С. ПЕТРОВОЙ «ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ»

(Изд-во АН СССР, 1960)

Исключительно высокий интерес к процессам электролитического осаждения металлов, как известно, обусловлен большой распространенностью этих процессов в практике. Последнему, в особенности, способствует то обстоятельство, что в результате электроосаждения многие металлы и их сплавы приобретают ряд новых практически ценных качеств. Как установлено многими исследователями, в зависимости от изменения условий электроосаждения (температуры, плотности тока, состава электролита и т. д.) оказывается возможным получение металлических осадков, отличающихся самыми разнообразными свойствами.

Несмотря, однако, на то, что конкретные условия электролиза, необходимые для получения металлических покрытий, обладающих теми или иными качествами известны достаточно хорошо, еще слишком мало исследований посвящено установлению природы связи между условиями электролиза и физико-механическими свойстами элек-

тролитических осадков.

Рецензируемая кпига является первой монографией в литературе по электроосаждению металлов, которая посвящена систематическому изложению материалов, касающихся причин образования металлических покрытий, обладающих различными физико-механическими свойствами. Авторами, в основном по результатам собственных исследований, не только рассмотрены закономерности влияния основных факторов электролиза на многие практически важные качества электролитических осадков, но и даны принципнально новые обобщения в области механизма электроосаждения металлов.

Наиболее значительную часть книги занимают вопросы, связанные с возникновешием внутренних напряжений в электролитических осадках. Это вполне закономерно,
ибо нельзя не согласиться с авторами, отмечающими, что внутренние напряжения являются наиболее важным параметром, характеризующим физико-механические свойства
покрытий. Большой интерес представляет данная в книге систематизация различных
методов исследования внутренних напряжений. Этот раздел книги исключительно
ценен для экспериментаторов, так как современные исследования вобласти электроосаждения металлов немыслимы без определения внутренних напряжений, возникающих
в получаемых осадках.

В отличие от ряда более ранних работ, в которых рассматриваются лишь отдельные факторы, обусловливающие возникновение и рост внутренних напряжений, авторы впервые комплексно рассматривают все эти факторы, что дает им возможность конкретизировать характер связи между условиями электролиза, а также величиной и знаком внутрениих напряжений в осаждающемся покрытии. Большое внимание уделили авторы установлению зависимости ряда свойств осадков, таких, как пористость, твер-

дость, сцепляемость, от изменения величины внутренних напряжений.

Следует признать удачным выбор конкретных данных по внутренним напряжениям в различных электролитических осадках. Эти данные наглядно иллюстрируют исключительное своеобразие явлений, сопровождающих возникновение и рост внутренних на-

пряжений.

Ряд разделов кпиги отведен изложению закономерностей наводороживания электролитических покрытий. Наибольший интерес представляет здесь материал, посвященый обнаруженному параллелизму между величиной перепапряжения при выделении различных металлов и количеством водорода, включающегося в осадок. В результате анализа этих материалов авторы отмечают, что одной из возможных причин, обусловливающих торможение процесса восстановления ионов металла, может быть адоорбция и включение водорода в осадок. Детально рассмотрено в книге влияние различных факторов (режим электролиза, рН электролита, природа металла и т. д.) на закономерности наводороживания электролитических осадков.

Учитывая распространенность ведения процессов электроосаждения в присутствии поверхностноактивных веществ, авторы рассматривают некоторые закономерности адсорбани этих веществ на поверхности осаждающихся покрытий. Констатируя, что поверхность осаждающегося металла пеоднородна, авторы приводят общирный экспеРецензии . 2169

риментальный материал, касающийся скорости адсорбции поверхностноактивных веществ, обусловливающей изменение скорости электродного процесса и физико-механических свойств металлических покрытий.

Заключительные разделы книги посвящены твердости и изпосостойкости металлических покрытий, а также влиянию покрытий на усталостную прочность и хрупкость

основного металла.

К недостаткам книги следует отнести чрезмерную краткость некоторых важных разделов книги, таких, как XIV и XVI, а также то, что авторы почти не приводят материалов, касающихся возникновения электролитических осадков, обладающих различной структурой.

В целом книга представляет большую ценность не только для исследователей процесса электроосаждения, изыскивающих пути получения покрытий с заранее заданными свойствами, но и для инженеров, работающих в промышленности и внедря-

ющих новые гальваностегические процессы.

Читатель найдет в книге конкрстные ответы на многие вопросы, возникающие как в области теории, так и в практике электроосаждения металлов.

М. Шлугер

XPOHHKA

УКРАИНСКАЯ РЕСПУБЛИКАНСКАЯ МЕЖВУЗОВСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ по адсорбции и методам хроматографического анализа В ОДЕССЕ (24-29 МАЯ 1961 г.)

Конференция, созванияя по инициативе Одесского государственного университета им. И. И. Мечникова и Одесского областного правления ВХО им. Д. И. Менделеева в деловом контакте с Комиссией по хроматографии Отделения химических наук Академии паук СССР, посвятила свою работу 250-летию со дня рождения гениального русского ученого-энциклопедиста, основателя химической науки Михаила Васильевича Ломоносова.

Конференция на иленарных заседаниях и на трех секциях рассмотрела большую группу теоретических и прикладных научно-исследовательских работ в области адсорбции и хроматографического анализа в аспекте следующих конкретных вопросов.

1. Адсорбция на твердых поверхностях. 2. Ионный обмен.

3. Газо-жидкостная хроматография.

4. Распределительная хроматография.

5. Осадочная хроматография и другие методы хроматографического анализа.

В работе Конференции приняли участие около 400 работников высших учебных заведений, академических и отраслевых научно-исследовательских институтов, представители совнархозов и промышленных предприятий, сотрудники заводских лабораторий Украины, Белоруссии, Латвии, Эстонии, Молдавии, Грузии, Армении, Узбекистана, Москвы, Лепинграда, Воронежа, Пово-Куйбышева, Горького, Казани, Саратова и других городов Российской Федерации. Для участия в копференции прибыли 202 иногородних представителя 30 городов СССР. Таким образом, Украинская республиканская межвузовская конференция фактически переросла во всесоюзную межотраслевую научную конференцию.

На конференции было заслушано и обсуждено 93 доклада и сообщения.

Наиболее полно были представлены следующие направления.

1. Применение хроматографического апализа для изучения состояния веществ в растворе и для химико-апалитического разделения близких по свойствам неорганических веществ.

2. Применение хроматографии для изучения строения и свойств оргалических

соединений, а также для разделения и идентификации их.

3. Методы синтеза ионообменных материалов с заданными химическими и физическими свойствами, их испытание и стандартизация.

4. Применение сорбционных процессов и хроматографических методов для реше

ния конкретных вопросов технологического характера.

Необходимо отметить относительно малое количество докладов, представленных па конференцию по теоретическим вопросам сорбции и хроматографии. Наряду с этим на конференции недостаточно рассматрпвались новые методы хроматографии. Полностью отсутствовали, например, доклады о хроматографических методах с применением биполярных ионитов и др.

Ученые и инженерно-технические работники заводских лабораторий на конференции изложили результаты новых исследований по изучению закономерностей адсорбции молекул и нонов из паров и жидких растворов активным углем, силикагелем, окисью алюминия, стеклом, нонитами, торфом, почвами. Было рассмотрено также каталитические действие сорбентов на реакции полимеризации и другие химические

процессы.

Большая группа исследователей сообщила о достигнутых результатах в работах, посвященных закономерностям и механизму поиного обмена на синтетических смолах п других ионитах (Институт высокомолекулярных соединений Академии наук СССР, Институт общей и неорганической химии АП УССР, МХТИ им. Д. И. Менделеева, Белорусский, Харьковский, Одесский университеты, Воронежский технологический институт, Уральский политехнический институт). Много интересного и нового установлено в исследованиях ионного обмена различных ионов в присутствии органических растворителей, в изучении взаимодействия катионов с апионитами и аппонов с катионитами, в исследованиях поглощения органических веществ полимерными материалами (Харьковский НИИХФП, Белорусский и Харьковский университеты). Показана воз-

можность плодотворного применения ионообменной хроматографии для изучения состояния ионов в водных растворах (ИОПХ АН УССР, Ленинградский, ский, Одесский университеты). Значительная часть докладов была посвящена применению ионитовых смол для очистки веществ, в анализе, и для аналитического контроля производства (Одесские лаборатории ИОНХ АН УССР, Лаборатория попообменных процессов Воропежского совнархоза, Всесоюзный кондитерский научно-исследователь-

ский институт, Саратовский, Белорусский, Одесский университеты и др.).

На Конферепции состоялся обмен опытом по применению распределительной и осадочной хроматографии при исследовании продуктов пищевой промышленности (Московский институт народного хозяйства им. Плеханова, Всесоюзный кондитерский паучно-исследовательский институт, Воронежский и Ужгородский университеты, Одесский технологический институт им. Сталина), при апализе смеси редкоземельных элементов (Одесские лаборатории ИОНХ АН УССР), при изучении алкалондов и других органических соединений (Белорусский университет, Научно-псследовательский химико-фармацевтический институт). Значительный интерес вызвали доклады, посвященные газовой хроматографии. В них нашли отражение вопросы, связанные с применением хроматографии для автоматизации производственных процессов как в области аппаратурного оформления (Дзержинский филиал ОКБА), так и в области подбора сорбентов и параметров разделения (Новокуйбышевский НИИСС, МГУ, Дзержинский филиал OKBA). В ряде докладов были освещены вопросы контроля качества продукций химических производств, в частности, в отношении состава сложных смесей и содержання микропримесей методами газовой (Повокуйбышевский ИПИСС, заводекие лаборатории) и жидкостной (НИИСС) хроматографии. В ряде заслушанных на Конференции сообщений показано успешное развитее

синтетической химии попообменных смол с заданными свойствами (МХТИ им. Менде-

леева).

Достигнутые успехи в различных методах хроматографического анализа лабораторных и производственных объектов стали возможными благодаря широкому развитию исследований в вузах, научно-исследовательских институтах и в заводских лабораториях.

На конференции исоднократно отмечалось, что главной трудностью в развитии исследовательских работ является отсутствие специального научного журнала, освещающего проблемы химии и технологии сорбционных процессов, совершенствование различных методов хроматографического анализа и их использования в промышленности для аналитического контроля производства и других целей. Кроме того, существенной трудностью в развитии исследовательских работ является отсутствие удовлетворительных стандартных методов пспытания ионообменных материалов. Мало эффективна координация работ в области хроматографического анализа и недостаточна связь между коллективами ученых, работающих в области адсорбции и хроматогра-

Конференция отмечает, что существует разрыв между научными достижениями в области разработки методов получения понообменных смол и других сорбентов с заданными свойствами и их промышленным производством. Все еще недостаточен выпуск смол-понитов, активированных углей для адсорбции из растворов, отсутствует выпуск широкого набора адсорбентов разной пористой структуры. Не налажен выпуск аппаратуры для усовершенствования техники и методики хроматографического анализа.

В итоге рассмотрения результатов и перспектив научно-исследовательских работ

по адсорбции и хроматографии Конференция приняла следующее решение.

1. Просить Комиссию по хроматографии при Отделении химических наук СССР обратиться в Президнум АН СССР с предложением и просьбой начать с 1962 г. издание самостоятельного научного журнала «Адсорбция и хроматография» для освещения вопросов химии и технологии адсорбилонных процессов, синтеза понитов и других сорбционных материалов, а также вопросов техники и методики понообменной, рас-

пределительной, осадочной и газо-жидкостной хроматографии.

2. Просить Госкомитет по координации научно-исследовательских работ Совета Министров СССР и Госилап СССР принять меры, обеспечивающие разработку и выпуск современной аппаратуры по газовой, жидкостной и бумажной хроматографии, что крайне псобходимо для оснащения научно-исследовательских институтов, вузов и заводских лабораторий. В частности, принять меры к выпуску лабораторной аппаратуры па основе разработок Института физической химин АН СССР. Не менее важным является выпуск стандартных узлов, дающих возможность собирать хроматографы, необходимые для решения задач, возникающих в практике паучно-исследовательских учреждений.

3. Просить Госкомитет по химии СМ СССР и Госкомитет по координации паучно-исследовательских работ СМ СССР организовать выпуск в мелкой расфасовке стандартизованных для хроматографии сорбентов (активированный уголь, силикагель, алюмогель, молекулярные сита, иопиты, иопитовые мембраны, хроматографическая бумага), носителей неподвижных жидкостей, химически чистых газов и жидкостей и их эталонных смесей для калибровки хроматографических приборов.
4. Просить Комиссию по хроматографии ОХП АП СССР разработать и утвер-

дить стандартные методы испытания ионообменных материалов в целях возможности

сравнения результатов, получаемых различными лабораториями.

5. Просить Комиссию по хроматографии ОХН АН СССР ходатайствовать перед Президиумом Академии наук СССР об учреждении премий имени Н. А. Шилова и имени М. С. Цвета, которые могли бы присуждаться ежегодно за лучшие работы в области сорбционных процессов и методов хроматографического анализа.

6. Просить Комиссию по хроматографии ОХН АН СССР эффективнее осуществлять координацию научно-исследовательских работ в области хроматографического анализа и связанных с ним адсорбционных процессов, проводимых в исследователь-

ских учреждениях и вузах.

7. Просить Министерство высшего и среднего специального образования СССР ввести в программу химических факультетов университетов и химических специальностей институтов курс по теории и практике сорбционных процессов и хроматографии.

8. Просить Комиссию по хроматографии ОХН АН СССР принять участие в выпуске запланированного Одесским университетом и Одесским правлением ВХО им. Д. И. Менделеева сборника трудов Научной конференции по адсорбции и методам

хроматографического анализа.

9. Просить Комиссию по хроматографии ОХН АН СССР составить на ближайшее время илан проведения конференций и совещаний по определившимся на настоящей конференции основным важисйшим направлениям хроматографии в различных городах страны и обеспечить их проведение не реже одного раза в год. Считать целесообразным очередное совещание посвятить теоретическим вопросам сорбщии и хроматографии и новым методам хроматографического анализа и провести это совещание в г. Ленинграде.

10. Опубликовать настоящую резолюцию и разослать всем организациям — участникам конференции, Комиссии по хроматографии ОХН АН СССР, Президнуму Академии наук СССР, Государственному комитету по координации научно-исследовательских работ СМ СССР, Министерству высшего и среднего специального образования СССР и Министерству высшего и среднего специального образования УССР.

К. В. Чмутов

СОДЕРЖАНИЕ

Нав	стречу XXII съезду КПСС Исследование механизма	1905
E. I	d. Овчинникова и О. К. Давтян. Исследование механизма	
	окисления, гидрирования и электрохимического горения на твердых ка-	1907
RI	тализаторах. IV	1911
	І. Кричмар. Исследования подавления травления при электрохими-	1011
	ческой полировке металлов	1918
Д. І	К. Белащенко и А. А. Жуховицкий. К теории электропере-	
	носа В. С. Ю нгман. Термодинамические функции одно-	1921
Л. І	В. Гурвич и В. С. Юнгман. Термодинамические функции одно-	
	атомных и двухатомных газов в широком интервале температур. 11	1927
	Н. Кузнецов. Поверхностная электропроводность свинцовых стекол	1935
	2. Луцкий и В. Н. Конельская. Внутримолекулярная водород- ная связь и дипольные моменты нитродифениламинов и их некоторых про-	
	изводных	1938
	К. Давтян. О вычислении абсолютных скоростей реакций	1944
A. I	Е. Луцкий и Е. М. Обухова. Об изменении свойств тел в раз-	
	личных рядах химических соединений. І	1951
	С. Луцкий и Е. М. Обухова. Обизменении свойств тел в различ-	1000
	ных рядах химических соединений. И.	1960
	Г. Денисов. Различные модели цепных вырожденно-разветвленных реакций с одним промежуточным продуктом	1966
	I. X олианов. Теория электролиза на пластинчатом электроде при	1000
	сочетании химической и концентрационной поляризации в условиях вы-	
	нужденной конвекции	1975
K. F	б. Андреев и 11. 11. Попова. О горении пентаэритриттетра-	
A T	нитрата	1979
	В. В о р о н о в. Некоторые термодинамические следствия дисперсоидоло-	1985
ИН	гической теории фазового перехода газ—жидкость	1000
41. 1	леводородных растворах карбоновых кислот	1994
O. A	Петрий и Н. В. Николаева - Федорович. Изучение	
7	механизма восстановления аниона $Fe(CN)_6^{3-H}$ а капельном ртутном электроде	1999
	I. В и л е с о в. Фотопонизация паров органических соединений в вакуум-	
	ной области спектра	2010
А. Г	. Стромберг и Х. З. Брайнина. К теории спада тока при	
1	потенциале нулевого заряда	2016
И. И	I. Скороходов, Л. И. Некрасов и Н. И. Кобозев Кво-	2025
	просу о высшей перекиси водорода и замороженных радикалах. V	2025
	 Егоров, В. Ф. Киселев и К. Г. Красильников. Влия- ние природы поверхности силикателя и кварца на их адсорбционные свой- 	
	ства. V	2031
И. В	. Березин, Н. Ф. Казанская и К. Мартинек. Реакцион-	
I	ная способность связей толуола при взаимодействии со свободными метиль-	2000
, I	ными радикалами	2039
A. E	. Агрономов и Ю. С. Мардашев. Структура и активность ни-	2047
Ю	келевых катализаторов на носителях	2041
10. 1	пентных ионов на анионите Н — О в динамических условиях при различ-	
	HMX CKODOCTRX HOTOKA	2052
Л. О	. Апельбаум и М. И. Темкин. К вопросу о механизме катали-	
7	гического гидрирования этилена	2060
1. K	. Боресков и А. И. Горбунов. Влияние добавок хрома к сплав-	
	ному никелевому катализатору на скорость изотопного обмена в молекуляр-	2071
Ю. Е	ном азоте	2078
Α. Γ	. Мержанов, В. В. Барзыкин, В. Г. Абрамови Ф. И. Ду-	
6	бовицкий. Тепловой взрыв в жидкой фазе в условиях чисто конвек-	
1	ивной теплопередачи	2083

В. М. Татевский, Отношения между различными аспектами феномено-	2000
логической теории связи свойств и строения модекулы	2090
разбавленных растворов	2095
меди и частота броуновского вращения комплексов	2099
Краткие сообщения	
Н. Я. Янсон. Освязи между коэффициентами в формулах Этвеша и Трутона Г. М. Панченков, А. В. Макаров и Л. И. Иечалин. Разделе-	2108
ние изотопов бора методом химического обмена, IV Л. С. И алатник и В. Б. Куропятник. Исследование межфазного	2110
поверхностного натяжения в тройных жидких системах аналин—и-гептан— хлороформ и анилин—и-гептан— хлорбензол	2111
Ю. Н. Гарбер и С. И. Зеленевская. О зависимости показатель преломления — состав для некоторых бинарных систем	2114
Е. М. Кузнецова, А. В. Макаров и Г. М. Панченков. При- менение формулы многоступенчатого опыта к построению схемы идеаль-	0440
ного каскада	2116
пературой первого фазового перехода	2120 2121
А. С. С о л о в к и н. Гидратация и коэффициенты активности ионов	2123
метилового спирта в парах цинка	2125
щенного пара	2130
Г. И. Цойман. Калорические свойства недиссоциированного аммиака. И. А. Роговая и М. Г. Каганер. Сжимаемость аргона при низких тем-	2132
пературах и давлениях до 200 атм	2135 2137
Д. Н. Усачев и Н. А. Павлова. О механизме электролитического	
получения силавов хрома с другими металлами	2142
логеноциклогексанонов	2144
тодом химического обмена. V	2147
Методы и техника физико-химического исследования	
Н. П. Гнусин и Д. В. Савчик. Зондовый способ измерения импе-	
данса и угла сдвига фаз двойного слоя	2151
стоянным теплообменом	2153
Дискуссия	
Е. Я. Горенбейн. О постоянстве произведения предельной эквивалент- ной электропроводности на вязкость растворителя	2156
Письма в редакцию	
С. В. Горбачев и В. А. Беляева. Электроокисление — электровос-	
становление системы йод-йодид	2158 2163
В. А. Мямлип. Оценка поверхностной проводимости контакта германий-электролит	2166
Рецензии	
М. III лугер. Рецензия на книгу А. Т. Ваграмяна и Ю. С. Петровой «Физикомеханические свойства электролитических осадков»	2168
Хроника	
К. В. Ч мутов. Украинская республиканская межвузовская конференция	
но адсорбции и методам хроматографического анализа в Одессе (24—29 мая 1961 г.)	2170

CONTENTS

Union. N. Ovehinnikova, O. K. Davtyan. Mechanism of Heterogeneous Oxidation, Hydrogenation and Electrothemical Combustion on Solid Catalysts. IV. 1. A nisim ov. Index of Refraction of a Binary Liquid System. 2. I. Krich mar. A Study of the Inhibition of Echinign in the Electrochemical Polishing of Metals. 3. I. Krich mar. A Study of the Inhibition of Echinign in the Electrochemical Polishing of Metals. 3. K. B. I as h. chenko, A. A. Zhukovitskii. Contribution to Electrical Transport Theory. 4. V. Gurvich, V. S. Yung man. Thermodynamic Functions of Monoand Diatomic Gases over a Broad Range of Temperatures. II. 4. Y. A. Kuznetsov. Surface Conductivity of Lead Glasses. 4. Y. A. Kuznetsov. Surface Conductivity of Lead Glasses. 4. S. Lutskii, V. N. Konel'skaya. Intramolecular Hydrogen Bonds and Dipple Moments of Organic Compounds. IX. 6. K. Davtyan. Calculation of Absolute Reaction Rates. 7. A. E. Lutskii, E. M. Obukhova. Differences in the Macroproperties of Substances in Various Series. I. 8. E. Lutskii, E. M. Obukhova. Differences in the Macroproperties of Substances in Various Series. II. 8. E. Lutskii, E. M. Obukhova. Differences in the Macroproperties of Substances in Various Series. II. 8. E. Lutskii, E. M. Obukhova. Differences in the Macroproperties of Substances in Various Series. II. 8. E. Lutskii, E. M. Obukhova. Differences in the Macroproperties of Substances in Various Series. II. 8. E. Lutskii, E. M. Obukhova. Differences in the Macroproperties of Substances in Various Series. II. 8. E. Lutskii, E. M. Obukhova. Differences in the Macroproperties of Substances in Various Series. II. 8. E. Lutskii, E. M. Obukhova. Differences in the Macroproperties of Substances in Various Series. II. 8. E. Lutskii, E. M. Obukhova. Differences in the Macroproperties of Substances in Various Series. II. 8. E. Lutskii, M. Substances in Various Series. II. 8. E. Lutskii, M. Substances in Various Series. II. 8. E. Lutskii, M. Substances in Various Series. II. 8. E. Lutskii, M. Substances in Various S	The Fittingly Meet the XXII Congress of the Communist Party of the Soviet	
neous Oxidation, Hydrogenation and ElectroChemical Combustion on Solid Catalysts, IV of Refraction of a Binary Liquid System	Union	1905
V. I. A n i s i m o v. Index of Refraction of a Binary Liquid System	neous Oxidation, Hydrogenation and Electrochemical Combustion on Solid	150
9018. I. K r i c h m a r. A Study of the Inhibition of Etching in the Electrochemical Polishing of Metals	V. I. A n is i m o v. Index of Refraction of a Binary Liquid System	
D. K. Belashchenko, A. A. Zhukovitskii. Contribution to Electrical Transport Theory L. V. Gurvich, V. S. Yungman. Thermodynamic Functions of Monoand Diatomic Gases over a Broad Range of Temperatures. II. A. Ya. Kuznetsov. Surface Conductivity of Lead Glasses. B. Lutskii, V. N. Konel'skaya, an Intramolecular Hydrogen Bonds and Dipole Moments of Organic Compounds. IX. C. K. Davtyan. Calculation of Absolute Reaction Rates. B. Lutskii, E. M. O bukhova. Differences in the Macroproperties of Substances in Various Series. I. C. Lutskii, E. M. O bukhova. Differences in the Macroproperties of Substances in Various Series. II. C. D. Holpson over the Macroproperties of Substances in Various Series. II. C. D. Holpson over the Macroproperties of Substances in Various Series. II. C. D. Holpson over the Macroproperties of Substances in Various Series. II. C. D. Holpson over the Macroproperties of Substances in Various Series. II. C. D. Holpson over the Macroproperties of Substances in Various Series. II. C. D. Holpson over the Macroproperties of Substances in Various Series. II. C. D. Holpson over the Macroproperties of Substances in Various Series. II. C. D. A. P. Kholpson over the Macroproperties of Substances in Various Series. II. C. D. A. P. Etrik, N. V. Nikolaeva Combustion of Pentaerythritol Tetranitrate (PETN). C. N. P. Utilova, A. R. Myagkova. Corrosion Products of Lead in Hydrocarbon Solutions of Carboxylic Acids. C. N. P. Utilova, A. R. Myagkova. Corrosion Products of Lead in Hydrocarbon Solutions of Carboxylic Acids. D. N. P. Utilova, A. R. Myagkova. Corrosion Products of Lead in Hydrocarbon Solutions of Carboxylic Acids. D. N. P. Utilova, A. R. Myagkova. Corrosion Products of Lead in Hydrocarbon Solutions of Carboxylic Acids. D. N. P. Utilova, A. R. Myagkova. Corrosion Products of Lead in Hydrocarbon Solutions of Carboxylic Acids. D. N. P. Utilova, A. R. Myagkova. Corrosion Products of Lead in Hydrocarbon Solutions of Carboxylic Acids. D. N. P. Utilova, A. R. Myagkova. Corrosion Products of L	S. I. Krich mar. A Study of the Inhibition of Etching in the Electrochemical	
ctrical Transport Theory	Polishing of Metals	1918
L. V. Gurvich, V. S. Yungman. Thermodynamic Functions of Monoand Diatomic Gases over a Broad Range of Temperatures. II. A. Ya. Kuznetsov Surface Conductivity of Lead Glasses. A. E. Lutskij. V. N. Konel's kaya. Intramolecular Hydrogen Bonds and Dipole Moments of Organic Compounds. IX. A. E. Lutskij. W. N. Konel's kaya. Intramolecular Hydrogen Bonds and Dipole Moments of Organic Compounds. IX. A. E. Lutskij. E. M. O bukhova. Differences in the Macroproperties of Substances in Various Series. I. A. E. Lutskij. E. M. O bukhova. Differences in the Macroproperties of Substances in Various Series. II. E. T. Denisov. Various Models of Degenerate Branching Chain Reactions with One Intermediate. L. P. Kholpanov. The Filling Series. II. E. T. Denisov. Various Models of Degenerate Branching Chain Reactions with One Intermediate. L. P. Kholpanov. The Filling Series. II. E. T. Denisov. Various Models of Degenerate Branching Chain Reactions with One Intermediate. L. P. Kholpanov. The Filling Series. II. E. T. Denisov. Various Models of Degenerate Branching Chain Reactions with One Intermediate. L. P. Kholpanov. The Filling Series. II. E. T. Denisov. Various Models of Degenerate Branching Chain Reactions with One Intermediate. L. P. Kholpanov. The Filling Series. II. E. T. Denisov. Various Models of Degenerate Branching Chain Reactions with One Intermediate. L. P. Kholpanov. The Filling Series. II. E. T. Denisov. Various Models of Degenerate Branching Chain Reactions with One Intermediate. L. P. Kholpanov. The Filling Series. II. E. T. Denisov. Various Models of Degenerate Branching Chain Reactions of Forced Convection. I. V. Voronov. Some Thermodynamic Corollaries of the Dispersion of Electrosynthesis of Lead in Hydrocarbon Solutions of Carboxylic Action of Pentacrythritol Tetranitate (PETN). A. T. V. Voronov. Some Thermodynamic Corollaries of the Dispersion of Univalent One In Diffusion Current at the Zero Charge Potential. I. V. Berainina. On the Head of Series. II. B. V. V. Berainina. On the Medevil	ctrical Transport Theory	1921
A. Y. a. Kuznetsov. Surface Conductivity of Lead Glasses	L. V. Gurvich, V. S. Yungman. Thermodynamic Functions of Mono-	4007
A. E. Lutskij, V. N. Konel'skaya. Intramolecular Hydrogen Bonds and Dipole Moments of Organic Compounds. IX. O. K. Davtyan. Calculation of Absolute Reaction Rates. 1944 A. E. Lutskij, E. M. Obukhova. Differences in the Macroproperties of Substances in Various Series. I	A. Y a. K u z n e t s o v. Surface Conductivity of Lead Glasses	
O. K. Davityan. Calculation of Absolute Reaction Rates	A. E. Lutskii, V. N. Konel'skaya. Intramolecular Hydrogen Bonds	
A. E. Lutskii, E. M. Obukhova. Differences in the Macroproperties of Substances in Various Series. I. E. Lutskii, E. M. Obukhova. Differences in the Macroproperties of Substances in Various Series. II. E. T. Denisov. Various Models of Degenerate Branching Chain Reactions with One Intermediate. L. P. Kholpanov. Theory of Electrolysis on a Plate Electrode during Combined Concentration and Chemical Polarization under Conditions of Forced Convection. K. K. Andreev, P. P. Popova. Combustion of Pentaerythritol Tetranitrate (PETN). N. Putilova. A. R. Myagkova. Corrosion Products of Lead in Hydrocarbon Solutions of Carboxylic Acids. N. Putilova. A. R. Myagkova. Corrosion Products of Lead in Hydrocarbon Solutions of Carboxylic Acids. N. Putilova. A. R. Myagkova. Corrosion Products of Lead in Hydrocarbon Solutions of Carboxylic Acids. N. Putilova. A. R. Myagkova. Corrosion Products of Lead in Hydrocarbon Solutions of Carboxylic Acids. N. Putilova. A. R. Myagkova. Corrosion Products of Lead in Hydrocarbon Solutions of Organic Vapors in the Vacuum Region of the Spectrum. A. G. Stromberg. Kh. Z. Brainina. On the Theory of the Depression in Diffusion Current at the Zero Charge Potential. M. Skorokhodov. L. I. Nekrasov, N. I. Kobozev. The Higher Hydrogen Peroxide and Frozen Radicals. IV. M. M. Egorov, V. F. Kiselev. K. G. Krasil'nikov. Effect of the Nature of Silica Gel and Quartz Surfaces on the Adsorption Properties. IV. V. Berezin, N. F. Kazanskaya, K. Martinek. Reactivity of Toluene Bonds in the Reaction with Free Methyl Radicals. 2025 M. A. Rorano mov, Yu. S. Mardashev. Structure and Activity of Supported Nickel Catalysts. 2039 2047 105 106 107 108 109 109 109 109 109 109 109		
of Substances in Various Series. I A. E. Lutskiř, E. M. O bukhova. Differences in the Macroproperties of Substances in Various Series. II F. T. Denisov. Various Models of Degenerate Branching Chain Reactions with One Intermediate L. P. K. holpanov. Theory of Electrolysis on a Plate Electrode during Combined Concentration and Chemical Polarization under Conditions of Forced Convection K. K. Andrewy. P. P. Popova. Combustion of Pentaerythritol Tetranitrate (PETN) V. Voronov. Some Thermodynamic Corollaries of the Dispersoidological Theory of Gas-Liquid Phase Transition I. N. Putilova, A. R. Myagkova. Corrosion Products of Lead in Hydrocarbon Solutions of Carboxylic Acids O. A. Petriï, N. V. Nikolaeva-Fedorovic h. Reduction Mechanism of the Fe(CN) Sandanovic Acids O. A. Petriï, N. V. Nikolaeva-Fedorovic h. Reduction Mechanism of the Fe(CN) Sandanovic Acids O. A. Petriï, N. V. Nikolaeva-Fedorovic h. Reduction Mechanism of the Fe(CN) Sandanovic Acids O. A. Petriï, N. V. Nikolaeva-Fedorovic h. Reduction Mechanism of the Fe(CN) Sandanovic Acids O. A. Petriï, N. V. Nikolaeva-Fedorovic h. Reduction Mechanism of the Fe(CN) Sandanovic h. L. I. Nekrasov, N. I. Kobozev. The Higher Hydrogen Peroxide and Frozen Radicals. V. M. M. Egorov, V. F. Kiselev, K. G. Krasil'nikov. Effect of the Nature of Silica Gel and Quartz Surfaces on the Adsorption Properties. IV V. Berezin, N. F. Kazanskaya, K. Martinek Reactivity of Toluene Bonds in the Reaction with Free Methyl Radicals. 2039 A. E. Agranowov, V. S. Mardashev. Structure and Activity of Supported Nickel Catalysts Yu. A. Tolmacheva, A. T. Davydov. Investigation of Univalent Ion Exchange on an H-O Anion Exchanger under Flow Conditions at Various Flow Rates L. O. Apel'na um, M. I. Temkin. On the Mechanism of the Catalytic Hydrogenation of Ethylene G. K. Boreskov, A. I. Gorbunov. Effect of Chromium Additions to a Nickel Skeleton Catalyst on the Rate of Isotopic Exchange in Molecular Nitrogen V. V. Temponov, V. V. Barzykin, V. G. Abramov, F. I. Dubovitski, I. Thermal		1011
of Substances in Various Series. II F. T. Den is so v. Various Models of Degenerate Branching Chain Reactions with One Intermediate L. P. K holp an ov. Theory of Electrolysis on a Plate Electrode during Combined Concentration and Chemical Polarization under Conditions of Forced Convection K. K. Andreev, P. P. Popova Combustion of Pentaerythritol Tetranitrate (PETN) A. V. Voronov. Some Thermodynamic Corollaries of the Dispersoidological Theory of Gas-Liquid Phase Transition I. N. Putilova, A. R. Myagkova. Corrosion Products of Lead in Hydrocarbon Solutions of Carboxylic Acids O. A. Petrii, N. V. Nikolaeva-Fedorovich. Reduction Mcchanism of the Fe(CN) and a Dropping Mercury Electrode T. I. Vilesov. Photodissociation of Organic Vapors in the Vacuum Region of the Spectrum A. G. Stromberg, K. L. Brainina. On the Theory of the Depression in Diffusion Current at the Zero Charge Potential M. Skorokhodov, L. I. Nekrasov, N. I. Kobozev. The Higher Hydrogen Peroxide and Frozen Radicals. IV M. Egorov, V. F. Kiselev, K. G. Krasil'nikov. Effect of the Nature of Silica Gel and Quartz Surfaces on the Adsorption Properties. IV V. Berezin, N. F. Kazanskaya, K. Martinek. Reactivity of Toluene Bonds in the Reaction with Free Methyl Radicals A. E. Agranomov, V. U. S. Mardashev. Structure and Activity of Supported Nickel Catalysts Yu. A. Tolmach et eva, A. T. Davydov. Investigation of Univalent Ion Exchange on an H-O Anion Exchanger under Flow Conditions at Various Flow Rates L. O. Apel'baum, M. I. Temkin. On the Mechanism of the Catalytic Hydrogenation of Ethylene G. K. Boreskov, A. I. Gorbunov. Effect of Chromium Additions to a Nickel Skeleton Catalyst on the Rate of Isotopic Exchange in Molecular Nitrogen Yu. V. Filippov, N. I. Kobozev. Electrosynthesis of Ozone. II 2074 Yu. V. Filippov, N. I. Kobozev. Electrosynthesis of Ozone. II 2075 A. G. Merzhanov, V. V. Barzykin, V. G. Abramov, F. I. Dubov to viski i Thermal Detonation of Explosives in the Liquid Phase under Conditions of Purely Convective Heat Exchange	of Substances in Various Series. I	1951
 E. T. Denisov. Various Models of Degenerate Branching Chain Reactions with One Intermediate	A. E. Lutskii, E. M. Ohukhova. Differences in the Macroproperties	1960
1. P. K h o I p a n o v. Theory of Electrolysis on a Plate Electrode during Combined Concentration and Chemical Polarization under Conditions of Forced Convection	E. T. Denisov. Various Models of Degenerate Branching Chain Reactions	
bined Concentration and Chemical Polarization under Conditions of Forced Convection	with One Intermediate	1966
K. K. Andreev, P. P. Popova. Combustion of Pentaerythritol Tetranitrate (PETN). V. Voronov. Some Thermodynamic Corollaries of the Dispersoidological Theory of Gas-Liquid Phase Transition. 1985 I. N. Putilova, A. R. Myagkova. Corrosion Products of Lead in Hydrocarbon Solutions of Carboxylic Acids. O. A. Petri, N. V. Nikolaeva-Fedorovich. Reduction Mechanism of the Fe(CN). F. I. Vilesov. Photodissociation of Organic Vapors in the Vacuum Region of the Spectrum. A. G. Stromberg, Kh. Z. Brainina. On the Theory of the Depression in Diffusion Current at the Zero Charge Potential. M. Skorokhodov, L. I. Nekrasov, N. I. Kobozev. The Higher Hydrogen Peroxide and Frozen Radicals. IV. M. M. Egorov, V. F. Kiselev, K. G. Krasil'nikov. Effect of the Nature of Silica Gel and Quartz Surfaces on the Adsorption Properties. IV. I. V. Berezin, N. F. Kazanskaya, K. Martinek Activity of Supported Nickel Catalysts. Yu. A. Tolmacheva, A. T. Davydov. Investigation of Univalent Ion Exchange on an H-O Anion Exchanger under Flow Conditions at Various Flow Rates. L. O. Apel'baum, M. I. Temkin. On the Mechanism of the Catalytic Hydrogenation of Ethylene. G. K. Boreskov, A. I. Gorbunov. Effect of Chromium Additions to a Nickel Skeleton Catalyst on the Rate of Isotopic Exchange in Molecular Nitrogen. Yu. V. Filippov, N. I. Kobozev. Electrosynthesis of Ozone II. A. G. Merzhanov. V. V. Barzykin, V. G. Abramov, F. I. Dubov Vitskii, Thermal Detonation of Explosives in the Liquid Phase under Conditions of Purely Convective Heat Exchange. V. M. Tatevkin, Relation between Various Aspects of Phenomenological Theory Associating Properties and Structure of Molecules. A. A. R. At t. Application of Generalized Functions to the Thermodynamics of Infinetly Dilute Solutions.		
trate (PETN)	Vection	1975
Theory of Gas-Liquid Phase Transition	trate (PETN)	1979
drocarbon Solutions of Carboxylic Acids	A. V. Voronov. Some Thermodynamic Corollaries of the Dispersoidological	1085
drocarbon Solutions of Carboxylic Acids	I. N. Putilova, A. R. Myagkova. Corrosion Products of Lead in Hy-	1900
nism of the Fe(CN) 3 Anion on a Dropping Mercury Electrode	drocarbon Solutions of Carboxylic Acids	1994
F. I. Viles ov. Photodissociation of Organic Vapors in the Vacuum Region of the Spectrum		1000
of the Spectrum		1000
In Dillision Current at the Zero Charge Potential	of the Spectrum	2010
M. M. E g or o v, V. F. K is ele v, K. G. K r a s i l' n i k o v. Effect of the Nature of Silica Gel and Quartz Surfaces on the Adsorption Properties. IV 1. V. B e r e z i n, N. F. K a z a n s k a y a, K. M a r t i n e k. Reactivity of Toluene Bonds in the Reaction with Free Methyl Radicals	A. G. Stromherg, Kh. Z. Brainina. On the Theory of the Depression in Diffusion Current at the Zero Charge Potential	2016
M. M. E g or o v, V. F. K is ele v, K. G. K r a s i l' n i k o v. Effect of the Nature of Silica Gel and Quartz Surfaces on the Adsorption Properties. IV 1. V. B e r e z i n, N. F. K a z a n s k a y a, K. M a r t i n e k. Reactivity of Toluene Bonds in the Reaction with Free Methyl Radicals	I. M. Skorokhodov, L. I. Nekrasov, N. I. Kobozev. The	
the Nature of Silica Gel and Quartz Surfaces on the Adsorption Properties. IV I. V. Berezin, N. F. Kazanskaya, K. Martinek. Reactivity of Toluene Bonds in the Reaction with Free Methyl Radicals	Higher Hydrogen Peroxide and Frozen Radicals, IV	2025
Toluene Bonds in the Reaction with Free Methyl Radicals	the Nature of Silica Gel and Quartz Surfaces on the Adsorption Properties. IV	2031
A. E. Agranomov, Yu. S. Mardashev. Structure and Activity of Supported Nickel Catalysts	1. V. Berezin, N. F. Kazanskaya, K. Martinek. Reactivity of	2039
Yu. A. Tolmacheva, A. T. Davydov. Investigation of Univalent Ion Exchange on an H-O Anion Exchanger under Flow Conditions at Various Flow Rates	A. E. Agranomov, Yu. S. Mardashev. Structure and Activity of Sup-	
Exchange on an H-O Anion Exchanger under Flow Conditions at Various Flow Rates	yu A Tolmacheva A T Dayydoy Investigation of Univalent Ion	2047
G. K. Boreskov, A. I. Gorbunov. Effect of Chromium Additions to a Nickel Skeleton Catalyst on the Rate of Isotopic Exchange in Molecular Nitrogen	Exchange on an H-O Anion Exchanger under Flow Conditions at Various	
G. K. Boreskov, A. I. Gorbunov. Effect of Chromium Additions to a Nickel Skeleton Catalyst on the Rate of Isotopic Exchange in Molecular Nitrogen	Flow Rates	2052
Nitrogen	drogenation of Ethylene	2060
Nitrogen Yu. V. Filippov, N. I. Kobozev. Electrosynthesis of Ozone. II. 2078 A. G. Merzhanov, V. V. Barzykin, V. G. Abramov, F. I. Dubovitski Y. Thermal Detonation of Explosives in the Liquid Phase under Conditions of Purely Convective Heat Exchange	G. K. Boreskov, A. I. Gorbunov. Effect of Chromium Additions to	
A. G. Merzhanov, V. V. Barzykin, V. G. Abramov, F. I. Dubovitskii, Thermal Detonation of Explosives in the Liquid Phase under Conditions of Purely Convective Heat Exchange	Nitrogen	
der Conditions of Purely Convective Heat Exchange	Yu. V. Filippov, N. I. Kobozev. Electrosynthesis of Ozone. II	2078
V. M. Tatevski Y. Relation between Various Aspects of Phenomenological Theory Associating Properties and Structure of Molecules	bovitskii. Thermal Detonation of Explosives in the Liquid Phase un-	0.000
Theory Associating Properties and Structure of Molecules		2083
A. I. R i v k i n d. Magnetic Resonance in Solutions of Complex Copper Salts and the Frequency of Brownian Rotation of the Complexes	Theory Associating Properties and Structure of Molecules	2090
A. I. Rivkind. Magnetic Resonance in Solutions of Complex Copper Salts and the Frequency of Brownian Rotation of the Complexes	L. A. Rott. Application of Generalized Functions to the Thermodynamics	2095
Brief Communications	and the Frequency of Brownian Rotation of the Complexes	2099
	Brief Communications	
N. Ya, Yanson, Relation Between the Coefficients of Etvos' and Trouton's		
Formulas		2108
G. M. Panchenkov, A. V. Makarov, L. I. Pechalin Separation of Boron Isotopes by the Chemical Exchange Method. IV	of Boron Isotopes by the Chemical Exchange Method. IV	2110

L. S. Palatnik, V. B. Kuropyatnik. Investigation of Interfacial

Surface Tension in the Ternary Liquid Systems: Aniline-n-Heptane-Chloroform	0111
and Aniline-n-Heptane-Chlorobenzene	2111
Index upon the Composition for Some Binary Systems	2114
E. M. Kuznetsova, A. B. Makarov, G. M. Panchenkov. Application of the Multi-Stage Experiment Formula for Devising the Scheme of	
plication of the Multi-Stage Experiment Formula for Devising the Scheme of	
an Ideal Cascade	2116
L. I. I v a n o v a. Relation between the Heat Capacity of Solids and the Phase	240
Transition Temperature	2120 2121
A. S. Solovkin. Hydration and Activity Coefficients of Ions	2123
M. N. Danchevskaya, G. P. Panasyuk, N. I. Kobozev. Mass-	2.20
Spectrometric Investigation of the Mechanism of Methanol Dehydrogenation	
in Zinc Vapors	2125
L. A. Alekseev, A. A. Tsvetaev. Calculation of Saturated Vapor Pres-	0400
G. I. Tsoim an. Caloric Properties of Undissociated Ammonia	2130 2132
I. A. Rogovaya, M. G. Kaganer. Compressibility of Argon at Low	4104
Temperatures and Pressures up to 200 atm	2135
A. A. Z h u k o v. Diagrams of State of Eutectic Alloys	:2137
D. N. Usachev, N. A. Pavlova. Mechanism of Electrolytic Preparation	218
of Chromium Alloys	2142
1. N. P 11 e v. Dipole Moments and Conformation Equilibrium of α-nalogenocyclohaxanones	2144
A. V. Makarov, G. M. Panchenkov. Separation of Boron Isotopes	2141
by the Chemical Exchange Method. V	2147
Experimental Apparetus and Tashnianas	
Experimental Apparatus and Techniques	
N. P. Gnusin, D. V. Savchik. Probe Method of Measuring the Impe-	1
dance and Phase Shift Angle of the Double Layer	2151
A. V. Kiselev, G. G. Muttik. Isothermal Calorimeter with Constant Heat Exchange	2153
	2100
Discussion	
E. Y a. Goren bein. On the Constant Value of the Product of Limiting Equi-	
valent Electroconductivity and the Solvent Viscosity	2156
Letters to the Editor	
S. V. Gorbachev, V. A. Belyaeva. Electrooxidation — Electroreduction of the System Iodine — Iodide	2158
A. N. Frumkin. Energy of Hydration of Ions and the Displacement Effect	2163
V. A. My a m l i n. Estimation of the Surface Conductivity of the Germanium—	2100
Electrolyte Contact	2166
Reviews	
M. Shluger. Review of the Book by A. T. Vagramyan and Yu. S. Petrova.	0400
Physicochemical Properties of Electrolytic Deposits	2168
N e w s	
K. V. Chmutov. Ukrainian Interacademic Conference on Adsorption and	
Methods of Chromatographic Analysis, Odessa, May 24-29, 1961	2170